Zeitschrift

für

anorganische und allgemeine Chemie

Begründet von Gerhard Krüss.

Unter Mitwirkung von

W. Biltz-Clausthal, B. Brauner-Prag, H. Le Chatelier-Paris, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, W. Crookes-London, C. Engler-Karlsruhe, Franz Fischer-Berlin, F. A. Gooch-New Haven, Conn., Ph. A. Guye-Genf, F. Haber-Charlottenburg, W. Hempel-Dresden, E. Heyn-Charlottenburg, K. A. Hofmann-Charlottenburg, P. Jannasch-Heidelberg, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, N. S. Kurnakow-St. Petersburg, G. Lunge-Zürich, F. Mylius-Charlottenburg, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, O. Ruff-Danzig, K. Seubert-Hannover, T. E. Thorpe-London, R. F. Weinland-Tübingen, L. Wöhler-Darmstadt, R. Zsigmondy-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Frankfurt a. M.

Zweiundneunzigster Band.

Mit 53 Figuren im Text und 7 Tafeln.

Leipzig und Hamburg.

Verlag von Leopold Voss.

1915.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 18. Juni 1915.

Seite

THEODORE W. RICHARDS, Der kritische Punkt und die Bedeutung der Größe *b* in der Gleichung von van der Waals. Mit 1 Figur im Text. (7. Januar 1915.) 1

GREGORY PAUL BAXTER, Nachforschungen nach einem Alkalielement von höherem Atomgewicht als Cäsium. (7. Januar 1915.) 24

RICHARD LORENZ und K. HIEGE, Über den Belichtungsvorgang in festem Silberchlorid und Silberbromid. Mit 2 Tafeln. (3. März 1915.) . . 27

RICHARD LORENZ, Notiz über eine mangannebelhaltige Schlacke. (30. März 1915.) 35

G. TAMMANN, Über die Art des Fließens krystallinischer Körper. Mit 2 Figuren im Text. (12. März 1915.) 37

THEODORE W. RICHARDS und CLARENCE L. SPEYERS, Die Kompressibilität von Eis. Mit 1 Figur im Text. (7. Januar 1915.) 47

GREGORY PAUL BAXTER und MINER LOUIS HARTMANN, Die elektrolytische Bestimmung von Cadmium in Cadmiumchlorid. Mit 2 Figuren im Text. (7. Januar 1915.) 53

G. TAMMANN, Über die Spektren einiger Metallverbindungen. (Mit 1 Tafel.) (8. April 1915.) 76

R. F. WEINLAND u. FR. PASCHEN, Über die Ferrisalze von ein- und mehrbasischen organischen, nicht substituierten, Säuren. (8. April 1915.) 81

W. HEIKE und A. LEROUX, Das Erstarrungsbild der Silber-Arsen-Legierungen. Mit 1 Figur im Text und 4 Tafeln. (14. April 1915.) . . . 119

F. P. TREADWELL und C. MAYR, Eine neue Methode zur jodometrischen Bestimmung der Rhodan- und Schwefelwasserstoffsäure. (8. April 1915.) 127

F. MAWROW und M. NIKOLOW, Molybdänsemipentoxyd und seine Salze. (8. April 1915.) 135

290862

Heft 3.

Ausgegeben am 29. Juni 1915.

Seite

H. Reckleben und G. Lockemann, Über die Wirkung von Radiumstrahlen auf Gemische von Arsenwasserstoff und Sauerstoff. Mit 7 Figuren im Text. (27. April 1915.) 145

Friedrich L. Hahn, Eine neue Methode zur qualitativen Trennung und Erkennung von Arsen, Antimon und Zinn. (17. April 1915.) . . . 168

Gregory Paul Baxter und Olus Jesse Stewart, Neubestimmung des Atomgewichtes von Praseodym. Die Analyse von Praseodymchlorid. Mit 2 Figuren im Text. (30. März 1915.) 171

Wilhelm Prandtl, Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten. IV. (20. April 1915.) 198

G. A. Rankin, Das ternäre System: Calciumoxyd-Aluminiumoxyd-Silicium-*2*-oxyd. Mit 19 Figuren im Text. (6. Februar 1915.) 213

M. Rózsa, Zusammenfassende Übersicht der in den Kalisalzlagern stattgefundenen chemischen Umwandlungsprozesse. (19. April 1915.) . . 297

J. Arvid Hedvall, Über die Reaktionen zwischen Kobaltoxydul und Aluminiumoxyd bei höheren Temperaturen. (21. Mai 1915.) 301

Emil Baur, K. Sichling, E. Schenker, Über das Problem des Diamanten. Mit 4 Figuren im Text. (20. Mai 1915.) 313

Heft 4.

Ausgegeben am 15. Juli 1915.

A. Sieverts, Die Löslichkeit des Wasserstoffs in den festen Legierungen des Palladiums mit Gold, Silber und Platin. Mit 13 Figuren im Text. (17. Mai 1915.) 329

W. G. Mixter, Instabiles Chromioxyd; Verbesserung einer früheren Untersuchung über die Wärmetönung beim Schmelzen von Chrom- und Aluminiumoxyd mit Natriumperoxyd. (24. Februar 1915.) 363

J. Arvid Hedvall, Über die Reaktion zwischen Kobaltoxydul und Zinndioxyd bei hohen Temperaturen. (28. Mai 1915.) 369

Paul Pfeiffer, Die Kristalle als Molekülverbindungen. (9. Juni 1915.) . 376

J. Arvid Hedvall, Über die Bildung isomorpher Mischkristalle zwischen CoO und MnO und zwischen CoO und NiO. Mit 1 Figur im Text. (2. Juni 1915.) 381

W. G. Mixter, Bildungswärme und Polymerisation einiger Oxyde. (14. Mai 1915.) 385

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 92.

Der kritische Punkt und die Bedeutung der Größe *b* in der Gleichung von van der Waals.[1]

Von Theodore W. Richards.[2]

Mit 1 Figur im Text.

Die Gleichung von van der Waals hat weitgehendes Interesse hervorgerufen und mehr als 30 Jahre lang wohlverdiente Beachtung gefunden. Der Genius des großen Holländers betonte zum ersten Male den wahrscheinlich wichtigen Einfluß der Kohäsionswirkung der Molekel auf das Volumen eines Gases und zeigte, daß bei Berücksichtigung diese Wirkung die früher von Budde für Wasserstoff aufgestellte Gleichung $p\,(v-b) = n\,R\,T$ in weiterem Umfange Anwendung finden kann, so daß sie ziemlich gut auch für andere Gase benutzbar ist.

Die in dieser Weise veränderte wohlbekannte Gleichung — $(p+a/v^2)\,(v-b) = n\,R\,T$ — findet vielfach Verwendung, wenngleich ihre Grenzen und ihr Mangel an genauer Gültigkeit allgemein bekannt sind. Daß sie nicht nur eine abstrakte mathematische Formel vorstellt, sondern auch wirklich, wenn auch etwas weitläufig, mit den wichtigsten Einflüssen in Verbindung steht, die das Volumen eines Gases bestimmen, wird wahrscheinlich von den meisten physikalischen Chemikern zugegeben. Deswegen ist die Deutung dieses Ausdruckes von Interesse und von Wichtigkeit. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Deutung der Größe b, des „Kovolumens"; es ist dies die ziemlich kleine Größe, die von dem Volumen eines Gases abgezogen werden muß, damit der übrigbleibende Teil einigermaßen genau mit den Gasgesetzen übereinstimmt. Die Behandlung dieses Gegenstandes wird im wesentlichen nicht auf mathematischem Wege erfolgen, zum Teil deswegen, weil die besprochenen Fragen gegenwärtig so verwickelt

---

[1]) Eine vorläufige Behandlung dieses Themas erfolgte in den *Lowell lectures* in Boston 1908 und weiterhin in einer Mitteilung vor dem VIII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in New York, September 1912.

[2]) Aus dem *Journ. of the Amer. Chem. Soc.* **36** (1914), 617, ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

sind, daß sie sich für eine genaue mathematische Behandlung nicht eignen. Die folgende Erörterung wird hoffentlich sowohl den mathematisch gebildeten, wie den mit der Mathematik weniger vertrauten Lesern verständlich sein.

Bei dem Versuch zu einer Deutung dieser Art besteht der erste Schritt darin, das Verhalten der fraglichen Größe unter wechselnden Bedingungen zu untersuchen. Wenngleich man oft annimmt, daß b konstant sei, so liegen doch viele Andeutungen dafür vor, welche beweisen, daß diese Größe wahrscheinlich unter verschiedenen Verhältnissen sich ändert. Diese Möglichkeit wurde von VAN DER WAALS in seiner ersten Arbeit[1] vor langer Zeit berücksichtigt, aber die Folgerung wurde dadurch verwickelt, daß der für b berechnete Wert von dem für a angenommenen abhängig ist, und die Änderung der Werte von b schien nicht größer zu sein, als wenn sie bedingt wäre durch die Unsicherheit in dieser Annahme. Deswegen haben die physikalischen Chemiker sich in der Regel damit begnügt, sowohl a wie b als konstant anzunehmen.

Vor ungefähr 14 Jahren schienen einige versuchsweise ausgeführte, nicht veröffentlichte Rechnungen mir deutlich zu zeigen, daß b in der Tat veränderlich sei, und diese Rechnungen lenkten meine Aufmerksamkeit wieder auf die Originalarbeit von VAN DER WAALS. Sie bildeten in der Tat den ersten Anstoß, der mich auf die wahrscheinliche Zusammendrückbarkeit der Atome aufmerksam machte, und das Ergebnis wurde sehr kurz in dem dritten Absatz der Zusammenfassung der zweiten Mitteilung über die Bedeutung der Änderung des Atomvolumens[2] folgendermaßen angegeben:

„3. Daß es mit ihrer Hilfe (d. h. der Theorie der kompressiblen Atome) möglich sein wird, die wirklichen Abweichungen der Gase von den Gasgesetzen besser zu interpretieren als durch irgendeine andere Theorie. Man wird dabei den wesentlichen Inhalt der VAN DER WAALSschen Gleichung beibehalten und diese Gleichung nur in Beziehung auf die Veränderlichkeit von a und b modifizieren."

Nachdem ich die ganze Frage zwölf Jahre lang sorgfältig erwogen habe, hoffe ich, den Hauptgedanken in der vorliegenden Mitteilung etwas vollständiger darlegen zu können, wenn allerdings hier auch die Angelegenheit noch nicht endgültig behandelt werden kann.

---

[1] VAN DER WAALS: Over de Continuiteit van den Gas en Vloeistoftoestand, S. 77. Leiden 1873. Übersetzt von ROTH (Leipzig 1881), S. 81.

[2] *Proc. Amer. Acad.* **37** (1902), 409; *Z. phys. Chem.* **40** (1902), 607.

Wir wollen zuerst einige typische Zahlen aus der ersten Arbeit von VAN DER WAALS betrachten. Die folgende Tabelle zeigt die Änderung von b (für Kohlendioxyd) mit der Temperatur. In dieser Tabelle ist b zuerst ausgedrückt als Bruchteil des Gesamtvolumens bei 0^0 unter dem Druck einer Atmosphäre, berechnet unter der Annahme, daß $a = 0{,}00874$; und dann in Kubikzentimetern für 1 Grammol Gas.

Einfluß der Temperatur auf b.

Temperatur	b (für $v = 1.0000$ bei 0^0 und 760 mm)	b (in ccm für 1 Mol)
0^0	0.0023	51
13^0	0.0024	53
34^0	0.0026	58
50^0	0.0027	60
100^0	0.0029	64

Augenscheinlich verändert sich b deutlich mit der Temperatur, indem es sich mit Zunahme der Temperatur vergrößert. Ähnliche Zahlen sind in derselben Arbeit für Stickoxyd und Äthylen mitgeteilt, aus denen sich ergibt, daß diese beiden Gase ebenfalls kleine, aber etwas weniger deutlich positive Temperaturkoeffizienten für b besitzen.

Wenngleich daher auch die Übereinstimmung der Ergebnisse sie wechselseitig bestätigt, so ist doch nicht zu leugnen, daß alle Zahlen von den für a gewählten Werten abhängen; eine Änderung dieser anderen „Konstanten" könnte zu einem anderen Schluß über die Veränderlichkeit von b geführt haben. Deswegen ist eine andere Bestätigung willkommen, welche man durch die Untersuchung des Druckeinflusses auf b erhält, ein Verfahren, das die Veränderlichkeit der Größe a einer Untersuchung unterwirft. Die folgende Tabelle (S. 4) enthält die geeigneten Zahlen.

So scheint b im wesentlichen über ein weites Druckgebiet konstant zu bleiben; aber plötzlich beginnt eine Verminderung, wenn sehr hohe Drucke und sehr kleine Volumina erreicht sind. Die Konstanz von b unter niederen Drucken scheint wenigstens darauf hinzudeuten, daß, wenn a und b sich ändern, diese Veränderungen sich vollständig gegenseitig ausgleichen. Es ist kein ersichtlicher Grund, weshalb b sich über ein weites Druckgebiet ändern sollte, bis man in die Nähe der Größe b selbst kommt, einerlei ob die Molekeln zusammendrückbar sind oder nicht. Andererseits kann die plötz-

liche Abnahme von b unter starken Drucken (wenn das Volumen des Gases fast bis auf die Größe b selbst vermindert ist) andeuten, daß dann die durch b dargestellte Menge wirklich komprimiert wird. Es ist vielleicht kein Zufall, daß die Größe, bei welcher diese Kompression beginnt, sich bemerkbar zu machen, etwa dem kritischen Volumen entspricht, wie später gezeigt werden soll.

Einfluß des Druckes auf b (32.5°).

v bei 32.5° (wenn bei 0° und 760 mm $v = 1.00$)	b (für $v = 1.000$ bei 0° und 760 mm)	b (in ccm für 1 Mol)
1.130	(0.00255)	57
0.013	0.00251	56
0.0080	0.00254	57
0.0072	0.00252	56
0.0090	0.00251	56
0.0063	0.00248	55
0.00427[1]	—	—
0.0038	0.00216	48
0.0032	0.00199	44
0.0029	0.00190	42

Als VAN DER WAALS nach mehr als einem Vierteljahrhundert zu diesem Gegenstand zurückkehrte[2], gelangte er zu dem Schluß, daß sein älterer Wert für a zu groß sein könnte, und der genauere Wert schien näher an 0.0085 zu liegen als an 0.00874; seine weiteren Rechnungen, die so verwickelt sind, daß sie auszugsweise nicht angeführt werden können, brachten ihn auf den Gedanken, daß die Vergrößerung von b mit der Temperatur geringer und die Zusammendrückbarkeit von b bei hohen Drucken größer wäre, als er zuerst angenommen hatte. Wenngleich der übliche Wert für b sich auf 0.0023 zu belaufen schien, so kann doch der kleinste mögliche Wert von b unter großen Drucken vielleicht nur 0.0007 betragen, also nur ein Drittel des Wertes, den man dieser sogenannten Konstanten gewöhnlich zugeschrieben hat. Es kommt hier wenig darauf an, welche Möglichkeit man wählt. Wenngleich die Angelegenheit durchaus nicht klar ist, und wenngleich VAN DER WAALS selbst durch einige Ergebnisse seiner eigenen Rechnungen überrascht wurde, so verläßt man doch die Durchsicht seiner Arbeit

[1] Dies ist das kritische Volumen. Die Dichte von Kohlendioxyd beim kritischen Punkt (31.35°) ist 0.464 (AMAGAT, *Compt. rend.* **114** [1892], 1093). KEESOM fand 0.0042—0.0044, je nach der benutzten Methode. Siehe seine Diss. Amsterdam 1904.

[2] *Z. phys. Chem.* **38** (1901), 257. Siehe auch *Chem. Weekblad* **10**, 624; Auszug in *Chem. Abstr.* **8** (1914), 598.

mit dem Gefühl der Übereinstimmung mit VAN DER WAALS' eigenem Schluß, daß der Wert von b unter sehr hohen Drucken als abnehmend angenommen werden muß, einerlei, welchen Wert man auch für a wählt, und daß er sich mit zunehmender Temperatur etwas verändert. Außer VAN DER WAALS haben auch viele andere, insbesondere RAMSAY und YOUNG, sich im Sinne einer Veränderlichkeit von b ausgesprochen.[1] VAN DER WAALS hat versuchsweise den Gedanken ausgesprochen (S. 284 l. c.), daß die Annahme der Zusammendrückbarkeit der Atome aufklärend wirken könne; aber weder er noch irgendein anderer scheinen diesen Gedanken zu einem logischen Schluß gebracht zu haben.

In fast allen Fällen hängt der der Größe b zugeschriebene Wert (wie in dem obigen Falle) von dem für a gewählten Wert ab. Da selbst die Konstanz von b in einem Gebiet mäßiger Drucke keine sichere Entscheidung darüber liefern kann, ob die Wahl richtig getroffen ist oder nicht, so ist es augenscheinlich wünschenswert, wenn möglich Zahlen zu erhalten, die frei sind von einer Abhängigkeit von der Kohäsionskonstanten. Glücklicherweise existieren zwei elementare Substanzen, Wasserstoff und Helium, mit so ungewöhnlich kleinen Werten für a, daß diese Größe in erster Annäherung völlig bei diesen Gasen unter atmosphärischem Druck vernachlässigt werden kann. Diese elementaren Gase sollten daher wertvolle und interessante Aufklärung über das fragliche Problem liefern; was sie lehren, ist von besonderer Bedeutung, weil das erste dieser Gase zwei Atome und das zweite nur ein Atom in der Molekel enthält. Der Vergleich zwischen beiden Gasen müßte uns demnach nicht nur zeigen, ob b sich mit der Temperatur ändert, sondern auch entscheiden, ob diese Änderung nur von dem Raum zwischen den Atommittelpunkten abhängig ist, oder ob die Atome selbst zusammengedrückt werden. Wenn Helium eine Änderung von b mit der Temperatur zeigt, so müssen wir annehmen, daß sein Atom wirklich unter veränderlichen Bedingungen ein anderes Volumen annehmen kann.

Glücklicherweise sind neuere genaue Daten sowohl für Wasserstoff wie für Helium vorhanden.[2] Aus dem Reichtum der verfügbaren Zahlen muß der Wert b, um eine Änderung von a nach Mög-

---

[1] *Phil. Mag.* 1887, S. 196.

[2] Wasserstoff. — WITKOWSKI, *Krak. Anz.* 1905, S. 305—338. Helium. — KAMERLINGH ONNES, *Proc. Sci. Akad. Amsterdam*, 23. Januar 1908, S. 448. — 28. März 1908, S. 741 u. 742. — *Comm. Leid.* Nr. 102a.

lichkeit von der Betrachtung auszuschließen, offenbar aus den Resultaten berechnet werden, die unter verhältnismäßig kleinen Drucken und bei nicht zu niedrigen Temperaturen erlangt sind, so daß das Volumen des Gases ziemlich groß und der Ausdruck a/v^2 so klein wie möglich wird. Die folgende Tabelle enthält vergleichbare Ergebnisse bei 0° und 100° sowohl für Helium wie für Wasserstoff. Der wirkliche Wert für $p\,v$ bei 0° und Atmosphärendruck ist gleich der Einheit gesetzt worden.

Tabelle 1.

Helium.

Temperatur	p	$p\,v$
0	1	1.0000
	26.634	1.0139
100.35°	1	1.3674
	42.574	1.3873
	Wasserstoff.	
0°	1	1.0000
	30.00	1.0181
100°	1	1.3661
	30.00	1.3858

Unter der Annahme, daß a in jedem Fall so klein ist, daß es vernachlässigt werden kann, wenn v über 0.7 l für ein Mol hinausgeht, kann aus diesen Zahlen der Wert von b leicht mit großer Annäherung aus der Gleichung von BUDDE berechnet werden: $p'\,(v' - b) = RT = p\,(v - b)$; hier ist $b = (p\,v - RT)\,/\,p$; oder $b - (p'\,v' - p\,v)\,/\,(p' - p)$. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.[1]

Tabelle 2.

Werte von b für Helium und Wasserstoff (in ccm für 1 Mol Gas).

Temperatur	Wasserstoff	Helium
100°	15.1	10.4
0°	13,8	12.0

[1] Wenn a nicht so klein ist, daß es vernachlässigt werden kann, so ist das Ergebnis dieser Rechnung natürlich nicht b, sondern ein Virial von der angenäherten Form $b - a/pv$. Für Wasserstoff und Helium kann dies bei den gewöhnlichen niedrigen Drucken und hohen Temperaturen numerisch ohne merklichen Fehler der Größe $b - a/RT$ gleichgesetzt werden. Wenn demnach

Der interessante und wichtige Punkt bei diesen Zahlen ist, daß mit steigender Temperatur der Wert von *b* für Wasserstoff zunimmt, für Helium dagegen abnimmt. Vielleicht könnte man diese kleinen Unterschiede auf Versuchsfehler zurückführen; aber die Übereinstimmung der Zahlen für Wasserstoff, selbst bei höheren Drucken, führt zu der Annahme, daß die Versuchsfehler viel kleiner sind als diese Größen.[1] Berechnet man in derselben Weise den Wert von *b* für Wasserstoff zwischen 30 und 60 Atmosphären, so erhält man 15.2 bei 100° und 14.2 bei 0°, was ziemlich übereinstimmt mit den in der Tabelle für viel kleinere Drucke angegebenen Zahlen. Beim Helium allerdings scheinen die Ergebnisse bei höheren Drucken nicht ganz so übereinstimmend zu sein. Wenn wir die äußersten Druckgrenzen nehmen, bei denen KAMERLINGH-ONNES noch Messungen ausgeführt hat (50 Atmosphären bei 0° und 66 Atmosphären bei 100°), so ergibt sich 10.8 für 100° und 11.5 für 0°. Wenngleich der Unterschied zwischen diesen Zahlen geringer ist

---

a bei diesen Gasen groß angenommen wird, so muß *b* beim Helium notwendigerweise eine noch größere Zunahme mit fallender Temperatur zeigen, als oben angegeben ist; und beim Wasserstoff kann der Temperaturkoeffizient von *b* negativ werden, ebenso wie beim Helium. Wenn man für Wasserstoff annimmt, daß *a* größer ist als 0.0002, so wird *b* größer als 0.0008 (oder 18 ccm für ein Mol), und sein Temperaturkoeffizient wird negativ werden. Nachdem diese Arbeit bereits zum Druck geschickt war, hat Herr R. H. KENT von der Physikalischen Abteilung der Harvard-Universität mich mit mathematisch entwickelten, bisher von ihm nicht veröffentlichten Beweisen bekanntgemacht, die darauf hindeuten, daß dies wirklich bei Wasserstoff und Argon und wahrscheinlich auch bei Kohlendioxyd und vielen anderen Gasen zutrifft. Hierdurch wird die Beweisführung in dieser Arbeit unterstützt. Nichtsdestoweniger ziehe ich im Augenblick vor, meine ursprünglichen Ausführungen unverändert stehen zu lassen und die gewöhnlichen Werte für *a* und *b* beizubehalten, weil dann keine Gefahr vorhanden ist, daß der Beweis zu weit getrieben wird. Für die benutzte Beweisführung genügt es, daß ein Gas eine bestimmte Abnahme von *b* mit zunehmender Temperatur zeigt. Keinerlei Annahme über den Wert von *a* kann diese Folgerung verändern. Die Frage, ob die anderen Gase einen positiven oder negativen Temperaturkoeffizienten besitzen, hängt lediglich davon ab, ob der positive oder negative Effekt (von denen einer vorhanden sein muß) zufällig vorwiegt. Das Auftreten eines positiven Pflockeffektes beim Wasserstoff kann vielleicht zum Teil durch die den fraglichen Atomen innewohnende abstoßende Kraft erklärt werden. Bei den meisten Gasen muß man annehmen, daß sie verborgen und übertroffen wird durch den größeren negativen Pflockeffekt, der von der Kohäsion stammt.

[1] Die ausgezeichneten Daten von KAMERLINGH ONNES führen zu demselben Schluß. *Proc. Sci. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam* 1908, S. 420.

als zwischen denen der Tabelle[1] bei niedrigeren Drucken, ist doch der qualitative Schluß derselbe: der Wert von b scheint abzunehmen, wenn die Temperatur steigt, anstatt sich zu vergrößern wie beim Wasserstoff.

Die wahrscheinlichste Erklärung für das entgegengesetzte Verhalten der beiden Gase ist nicht weit zu suchen. Wir wollen zuerst den Fall des Heliums betrachten. Die Größe b ist, wie man allgemein annimmt, eine Funktion des Raumes der Molekel selbst. Deswegen müssen Änderungen von b zurückbezogen werden auf Änderungen dieser Größe. Nach der oben stehenden Tabelle scheint demnach, falls die Molekel eines Gases einzelne isolierte Atome sind, der verfügbare Raum selbst mit steigender Temperatur abzunehmen. Da wir b betrachten müssen als Funktion einer Größe, die bezeichnet werden kann als „wirklicher Zusammenstoßraum" der Molekel, müssen wir fragen, ob nicht diese Zusammenziehung mit steigender Temperatur bedeutet, daß die einzelnen Atome des Heliums durch den Zusammenstoß um so mehr zusammengepreßt werden, je größer die kinetische Energie der sich bewegenden Molekel ist. Es wäre höchst wünschenswert, diese Annahme bei anderen Gasen zu bestätigen; leider haben aber alle anderen einatomigen Gase große Werte von a.[2]

Der ganz abweichende Fall, welcher beim Wasserstoff und Kohlendioxyd vorliegt, ist auf derselben Grundlage gleichfalls leicht zu erklären; und wahrscheinlich müssen zahlreiche andere Substanzen auch von dieser Art sein, da die meisten von ihnen mehratomige Molekel besitzen. Hier ist der Ausdehnungskoeffizient von b positiv oder in jedem Falle (selbst wenn wir annehmen, daß a und b beide entschieden größer sind, als hier vorausgesetzt wurde) deutlich weniger ausgesprochen negativ als beim Helium. Ist es nicht wahrscheinlich, daß zwei einander entgegengesetzte Wirkungen in diesen mehratomigen Molekeln stattfinden? Vermehrte Zusammendrückung bei Stößen mit zunehmender Temperatur muß sowohl beim Wasser-

---

[1] Die Ursache für die mangelnde Übereinstimmung ist nicht leicht zu finden. Auch bei niedrigen Temperaturen ist Helium unregelmäßig. Möglicherweise hat Helium Neigung unter hohem Druck und bei tiefen Temperaturen Doppelmolekel zu bilden. Das auffällige Maximum in der Dichte des flüssigen Heliums (Kamerlingh-Onnes) bei 2.2° abs. weist nach dieser Richtung.

[2] Vgl. Stefan (*Wien. Sitz.-Ber.* **45**, II (1872), 339; O. E. Meyer: „Kinetische Theorie" (1899), 166. — Stefan nahm eine zusammendrückbare Hülle an, hielt aber an der Existenz des harten Kernes fest.

stoff wie beim Helium stattfinden; aber die Wirkung zeigt sich nicht, da zur selben Zeit die Mittelpunkte der Atome in jeder gegebenen Molekel wahrscheinlich sich weiter voneinander entfernen, wenn die Temperatur steigt, infolge der Rotation der zweiatomigen Molekel, die die scheinbare Größe beeinflussen kann. Demnach scheinen diese beiden Wirkungen: die Abnahme des wirklichen Zusammenstoßraumes des Atomes infolge stärkerer Beanspruchung und die Zunahme infolge des ausgedehnteren Drehungszustandes der Molekel sich gegenseitig auszugleichen, wobei jedoch die letztgenannte Wirkung etwas vorherrscht, wenn a klein ist.

Die Folgerung, daß freie und unverbundene Atome, wie die des Heliums, sich nur wenig, wenn überhaupt, mit steigender Temperatur ausdehnen, ist vollständig in Übereinstimmung mit der bekannten Annahme der kinetischen Theorie der Gase, daß die ganze Wärmeenergie einatomiger Gase translatorisch und keine innere Energie vorhanden ist. Die scheinbare Ausdehnung der Wasserstoffmolekel bei Erwärmung ist gleichfalls in Übereinstimmung mit dieser Theorie, weil die vergrößerte spezifische Wärme des Wasserstoffs und der anderen Gase mit mehratomigen Molekeln auf den Verbrauch von Energie in der sich drehenden Molekel, wie man gewöhnlich annimmt, oder auch in anderer Weise deutet.

Demnach liegen starke und sehr übereinstimmende Beweise dafür vor, daß sich b mit Änderung der Bedingungen gleichfalls verändert, und die wahrscheinlichste Erklärung dieser Tatsachen scheint nicht nur darauf zu deuten, daß die Molekel, sondern auch die Atome selbst zusammendrückbar sind.

Wenn demnach die Molekel ihren Raum unter wechselnden Bedingungen verändern können, und wenn sie deformiert oder verzerrt werden bei der heftigen Beanspruchung durch ihre wechselseitigen Zusammenstöße bei der Bewegung in einem begrenzten Raum, so ist man unausweislich weiter zu dem Schluß gezwungen, daß der Akt des Zusammenstoßes Zeit brauchen muß.

Die Beziehung dieser Zeit, die während des Zusammenstoßes verstreicht, zu dem Zeitraum der Bewegung über die mittlere freie Weglänge zwischen den Zusammenstößen ist eine wichtige Tatsache, die gleichfalls erwogen werden muß. Die mittlere freie Weglänge des Wasserstoffs unter gewöhnlichen Verhältnissen ist zu 0.000185 mm berechnet worden, während der Durchmesser des Wasserstoffmolekels nur zu 0.0000001 mm angenommen wird, eine Größe, die weniger als 0.1—1 % des freien Weges ausmacht. Wenn dies der Fall ist,

so könnte die Zeit während des Zusammenstoßes, selbst wenn die Molekel durch die Kraft der Beanspruchung erheblich deformiert würde, kaum einen sehr erheblichen Bruchteil der gesamten Zeit vorstellen, wenngleich die Deformation einen sehr merklichen Bruchteil vom Durchmesser des Atoms betragen kann. Für diese Besprechung ist es von Wichtigkeit, darauf zu achten, daß die Zeit des Zusammenstoßes wahrscheinlich dieselbe ist für alle Temperaturen, denn die Zeit des wirklichen Zusammenstoßes einer elastischen Kugel mit einer elastischen Wand ist unabhängig von der Geschwindigkeit der auftreffenden Kugel. Wenn dies der Fall ist, so müssen sich die erwähnten Zahlen, besonders für Helium, die einfacher zu deuten sind, auf eine wirkliche Zunahme der Zusammendrückung des Atoms bei steigender Temperatur beziehen, weil die Abnahme von b nicht auf eine Zunahme der Beanspruchungszeit zurückgeführt werden kann.

Mehrere Monate vor dem Erscheinen von VAN DER WAALS erwähnter Mitteilung[1] brachte ich versuchsweise eine Anzahl von Gründen ganz verschiedener Art vor, die zeigen sollten, daß Atome (und demnach auch Molekel) als zusammendrückbar betrachtet werden können; die Tatsachen, die nach dieser Richtung hinweisen, konnten in den letzten zehn Jahren stark vermehrt werden.[2] Bei

[1] *Z. phys. Chem.* **38** (1901), 283.

[2] Folgendes sind die Titel verschiedener neuerer Arbeiten über die Theorie der Zusammendrückbarkeit der Atome:

„Die mögliche Bedeutung einer Änderung des Atomvolumens". *Proc. Am. Acad.* **37** (1901), 1; *Z. phys. Chem.* **40** (1902), 169; *Chem. News* **86** (1902), 81.

„Die Bedeutung der Änderung des Atomvolumens. II. Die wahrscheinliche Quelle der Wärmetönung bei chemischen Verbindungen und eine neue Atomhypothese". *Proc. Am. Acad.* **37** (1902), 399; *Z. phys. Chem.* **40** (1902), 597.

„Die Bedeutung der Änderung des Atomvolumens. III. Die Beziehung der Änderung der spezifischen Wärme zur Änderung der freien Energie, der Reaktionswärme, der Volumenänderung und der chemischen Affinität". *Proc. Am. Acad.* **38** (1902), 293; *Z. phys. Chem.* **42** (1902), 129.

„Neue Methode zur Bestimmung der Zusammendrückbarkeit, angewendet auf Brom, Jod, Chloroform, Bromoform, Kohlenstofftetrachlorid, Phosphor, Wasser und Glas". *Journ. Amer. Chem. Soc.* **26** (1904), 399; *Z. phys. Chem.* **49** (1904), 1.

„Die Bedeutung der Änderung des Atomvolumens: IV. Die Einflüsse des chemischen und kohäsiven inneren Druckes". *Proc. Am. Acad.* **39** (1904), 581; *Z. phys. Chem.* **49** (1904), 15.

„Die Beziehung der Hypothese der zusammendrückbaren Atome zur Elektrochemie". *Trans. Internat. Electr. Congress* **2** (1905), 7.

den neuesten Untersuchungen unter den höchsten bei genauen Versuchen über Zusammendrückbarkeit bisher erreichten Drucken äußert BRIDGMAN[1] die Ansicht, daß die Atome wahrscheinlich als zusammendrückbar angenommen werden müssen, damit die erhaltenen Ergebnisse erklärbar seien. Es liegt demnach ein sehr großes Material vor, das mit der früheren Annahme von VAN DER WAALS, die Atome seien nicht zusammendrückbar und der Rückprall nach dem Zusammenstoß zwischen ihnen sei tatsächlich augenblicklich, nicht zu vereinbaren ist.

Wenn ich so die Atome als zusammendrückbar annehme, so will ich keine irgendwelche Ansicht äußern über die Art der Verteilung ihrer „Substanz" (wie diese auch immer beschaffen sein mag) in ihren Grenzen. Ich möchte nur feststellen, daß eine Neigung zur Ausdehnung in jedem Atom besteht, die von der Wärmebewegung völlig verschieden ist und zu dieser in keinerlei Beziehung steht;

„Dichten von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium". *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 117.

„Die Zusammendrückbarkeit von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium". *Publ. Carnegie Inst. Wash.* **76** (1907), 9; *Z. phys. Chem.* **61** (1907),77.

„Die Zusammendrückbarkeit von Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel und Selen". *Publ. Carnegie Inst. Wash.* **76** (1907), 29; *Z. phys. Chem.* **61** (1907), 77.

„Die lineare Zusammendrückbarkeit von Kupfer und Eisen und die räumliche Zusammendrückbarkeit von Quecksilber". *Publ. Carnegie Inst. Wash.* **76** (1907), 44; *Z. phys. Chem.* **61** (1907), 183.

„Die Zusammendrückbarkeit der wichtigeren festen Elemente und ihre periodischen Beziehungen". *Publ. Carnegie Inst. Wash.* **76** (1907), 56; *Z. phys. Chem.* **61** (1907), 183.

„Die Zusammendrückbarkeit der Elemente und ihre periodischen Beziehungen". *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 154.

„Die Zusammendrückbarkeit der Chloride, Bromide und Jodide von Natrium, Kalium, Silber und Thallium". *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 158; *Z. phys. Chem.* **71** (1910), 152.

„Die fundamentalen Eigenschaften der Elemente". *Faraday-Lecture. J. Chem. Soc.* **100** (1911), 1201; *Science, N. S.* **34** (1911), 537; *Proc. Chem. Soc.* **27** (1911), 177; *Revue scientifique* **50** (1912), 321; *Smithsonian Report* 1912, S. 199.

„Zusammendrückbarkeit einiger Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Amine und organischer Halogenverbindungen". *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34** (1912), 971.

„Die Bestimmung der Kompressibilität flüssiger und fester Substanzen". Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, S. 247. Leipzig 1912.

„Die chemische Bedeutung der Kristallform". *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34** (1913), 381.

„Die Theorie der zusammendrückbaren Atome". *Harvard Graduates' Magazine* **21** (1913), 595.

[1] *Proc. Am. Acad.* **47** (1912), 549.

diese Neigung zur Ausdehnung scheint eine ziemlich wohldefinierte Grenze zu haben, die durch Anwendung von Druck zusammengepreßt wird. Wärme scheint diese Grenze nur auszudehnen, wenn die Atome chemisch oder durch Kohäsion mit anderen Atomen verbunden sind. Es kann natürlich sein, daß das Atom, wie LARMOR und andere ausgesprochen haben, ein leerer Raum in einem außerordentlich dichten Äther ist. Wenn dies der Fall wäre, muß die erwähnte Grenze als Grenzfläche des leeren Raumes betrachtet werden. Die Annahme der Zusammendrückbarkeit des Atomes ist durchaus vereinbar mit der neuen Hypothese, die eine zusammengesetzte Struktur unter Annahme von Elektronen annimmt. Auch viele andere Annahmen vertragen sich mit den Erfordernissen; soweit ich aber sehe, liegen keine Tatsachen vor, die die Annahme der kleinen harten, nicht zusammendrückbaren Kerne verlangen, die früher oftmals Gegenstand der Spekulation und fruchtloser mathematischer Rechnungen gewesen sind.

Die meisten, wenn nicht alle Forscher scheinen ein sehr einfaches Verfahren übersehen zu haben, um zu prüfen, ob Molekeln und Atome (wie VAN DER WAALS vorschlug) voneinander nur durch die Wärmebewegung getrennt gehalten werden, wie meist angenommen wird, oder ob dies nicht der Fall ist. Ist dies der Fall, so würden die Teilchen dicht gepackt liegen, wenn alle Wärme aus einem Körper entfernt wird, weil dann keine Schwingungen mehr stattfinden. Der kleinstmöglichste Raum, den Molekeln einnehmen können, wäre dann aus ihrem Raum bei dem absoluten Nullpunkt zu erschließen, unter der Annahme, daß bei dieser Temperatur keine kinetische Energie mehr vorhanden ist. Wir wollen zur Besprechung das Quecksilber wählen, das dafür wegen seiner einatomigen Molekel sehr geeignet ist. Das Volumen eines Grammatoms Quecksilber bei seinem Siedepunkt (357°) ist 15.7 ccm, bei −39° in festem Zustand ist es 14.1 ccm, bei −188° ist es 13.9 ccm. Wenn man geradlinig bis zum absoluten Nullpunkt extrapoliert, so findet man eine Zahl, die nicht kleiner ist als 13.8. Die gesamte Volumenabnahme vom Siedepunkt bis zum absoluten Nullpunkt beträgt etwa 12% oder 1.9 ccm für das Grammatom; wenn aber ein System von nicht zusammendrückbaren Kugeln (wie VAN DER WAALS annimmt) in die engste Packung gebracht würde, so müßte die Abnahme des Volumens nicht 12%, sondern wenigstens 40% betragen.[1] Augen-

[1] Das Volumen von VAN DER WAALS Molekel ($^1/_4\ b$) des Quecksilbers ist wie gewöhnlich als 0.3 des Volumens der Flüssigkeit beim Siedepunkt oder = 4.7 ccm angenommen; und das engst gepackte System kleiner Kugeln nimmt nur 57% des Volumens des Gefäßes ein.

scheinlich wird also durch einen in der Gleichung von VAN DER WAALS nicht enthaltenen Faktor und unabhängig von der Wärme die Annäherung der Atomkerne, wie man sie sich gewöhnlich vorstellt, aneinander verhindert.

Der Fall des Quecksilbers steht nicht allein da und ist auch nicht ungewöhnlich. Dieselben Erscheinungen sind bei den meisten, wenn nicht bei allen anderen Substanzen zu beobachten. Z. B. hat ROTH die Dichte des gewöhnlichen Eises bis zum absoluten Nullpunkt extrapoliert und findet das Molarvolumen bei dieser Temperatur zu 19.2. Dies ist tatsächlich größer als das Volumen derselben Menge Wasser bei ihrem Siedepunkt (18,8). Im allgemeinen findet man die Zusammenziehung der Stoffe beim Abkühlen auf den absoluten Nullpunkt nur sehr gering. COHEN und OLIE[1] fanden, daß bei tiefen Temperaturen die Dichte des Diamanten fast unabhängig ist von der Temperatur, und auch Graphit hat nur einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten. Wenn man von Zimmertemperatur auf -163^0 hinabgeht, so erfährt weißes Zinn nur eine Volumenabnahme von weniger als $1\,\%$, und beim grauen Zinn ändert sich in demselben Gebiet das Volumen nur um ungefähr $^1/_3\,\%$. Das Volumen von grauem Zinn beim absoluten Nullpunkt ist viel größer als das des flüssigen Zinns bei den höchsten bisher untersuchten Temperaturen; denn nach DAY und SOSMAN[2] ist die Dichte von Zinn (6.16) bei 1600^0 fast $6\,\%$ größer als die Dichte vom grauen Zinn (5.75) bei -163^0. Zinn und Eis nehmen nun zwar eine Ausnahmestellung ein; aber es bleibt die Tatsache, daß im allgemeinen die Zusammenziehung aller Stoffe beim Abkühlen (soweit ich finden kann) viel geringer ist, als erforderlich wäre, wenn man die kleinen nicht zusammendrückbaren Kerne von VAN DER WAALS annimmt. Offenbar begleitet die zusammendrückbare „Wirkungssphäre" das Atom überall; der angenommene nicht zusammendrückbare Kern bezeichnet nur die Grenze der Zusammendrückbarkeit in jedem besonderen Falle. Die verwirrenden Änderungen dieses vorgestellten Kernes dürfen demnach nicht überraschen.

Wir wollen jetzt untersuchen, welche Bedeutung die Zusammendrückbarkeit der Molekel für die Auffassung der Größe b hat.

Gleich zuerst bemerken wir den unvermeidlichen Fehler einer allgemein angenommenen Auffassung von VAN DER WAALS, nämlich,

---

[1] *Z. phys. Chem.* **71** (1910), 400.

[2] Privatmitteilung für LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen 1912, S. 168.

daß die Größe b viermal das tatsächliche Volumen der Molekel darstellt. Diese Annahme scheint ganz allgemein ohne viel Nachprüfung geteilt zu werden. Aber sie verliert an Glaubhaftigkeit, wenn die Molekel zusammendrückbar sind, weil die Nichtzusammendrückbarkeit der Molekel bei der geistreichen Ableitung angenommen worden war.[1] Die Gerechtigkeit gegen den großen holländischen Forscher fordert die Feststellung der Tatsache, daß er selbst seinen eigenen Vorschlag nur mit einiger Reserve annahm. Dies ergibt sich klar aus seinen Ausführungen, die zeigen, daß die vermutete Beziehung in stark komprimierten Gasen unmöglich zutreffen kann.[2]

Die weitere Untersuchung scheint den Gedanken nahe zu legen, daß die Molekeln in Wirklichkeit einen viel größeren Raum einnehmen als den vierten Teil von b. Zwei Ursachen würden die scheinbare Größe von b vermindern, wenn die Molekeln zusammendrückbar wären. In erster Linie würde die gegenseitige Zusammendrückung zweier Molekeln beim Zusammenstoß ihren scheinbaren Durchmesser während der Berührung kleiner erscheinen lassen, als er wäre, wenn jede Molekel frei ist. Zweitens würde die während des Zusammenstoßes verlaufende Zeit eine noch engere Annäherung der Mittelpunkte der Molekeln aneinander vortäuschen, als tatsächlich vorhanden ist. Aus dem ersten Grunde allein würde eine Verminderung des Durchmessers von nur einem Drittel bewirken, daß das Volumen der Molekel nur etwa ein Viertel ihres wirklichen Volumens zu sein scheint. Wir wollen einen Augenblick annehmen, daß dies in Wirklichkeit die Größe der Zusammendrückung bei dem Zusammenstoß sei. Wenn man dann b viermal so groß als das scheinbare Volumen annimmt, so würde die aus diesen Daten berechnete Größe, wenngleich das Vierfache der scheinbaren Größe, nicht weit entfernt sein von dem Raum, den die Molekeln tatsächlich einnehmen. Wenn man demnach annimmt, daß die Molekeln zusammendrückbar sind, so scheint es leicht möglich, daß der von ihnen eingenommene Raum wenigstens die Größe b erreicht.

Im Hinblick auf diese Überlegungen wollen wir noch einmal die Messungen am Kohlendioxyd betrachten. Aus der bereits angeführten Tabelle von VAN DER WAALS über die Wirkung des Druckes

[1] VAN DER WAALS, Over de Continuiteit etc., S. 52 (1873). Dieses Kapitel wurde in der deutschen Übersetzung sehr ausgedehnt und die zuerst stillschweigend angenommene Inkompressibilität der Molekel wurde ausdrücklich festgestellt. Vgl. S. 46, 57, 59 der Übersetzung (1885).

[2] VAN DER WAALS, Kontinuität usw. Übersetzung von ROTH, S. 55. Leipzig 1881.

findet man, daß bei 32.5° b im wesentlichen mit abnehmendem Volumen konstant bleibt, bis das Gas auf $^1/_{160}$ seines Volumens unter Atmosphärendruck zusammengedrückt ist. Wenn man dieses Volumen jetzt wieder auf die Hälfte vermindert, indem man es bis in die Nähe von b bringt, so sieht man, daß b schließlich verschwindet. Wir können demnach schließen: solange die Molekeln im Gase ziemlich weit voneinander entfernt sind, hängt der der Größe b zugeschriebene Volumeneffekt nur von einzelnen Zusammenstößen ab und diese verursachen bei einer gegebenen Temperatur keine größeren Volumenänderungen in einem stark zusammengedrückten Gas als in einem verhältnismäßig verdünnten. Wenn andererseits das Volumen des Gases so vermindert wird, daß es fast das Volumen der Molekeln selbst erreicht, so beginnt eine Zusammenpressung dieser Teilchen durch den äußeren Druck, und die ganze Lage ist verändert; a kann als schnell anwachsend angenommen werden, und die gesamte Wirkung der Zusammendrückung wird größer sein, als allein durch die Zusammenstöße bedingt werden kann. Nach der oben befürworteten Theorie darf bei diesem Punkt der Druck nicht mehr länger hauptsächlich auf die freien Zusammenstöße mit den Wänden zurückgeführt werden, sondern vielmehr auf die oben besprochene Ausdehnungsneigung der Atome selbst, die unterstützt wird durch die unendlich kleinen Stöße einer elastischen Bewegung, wie sie in vergrößerter Form in der Brownschen Bewegung zu sehen ist. Aus der Konstanz von b bis zu einem bestimmten Punkt herab und seiner späteren plötzlichen Abnahme kann man schließen, daß das Volumen, bei dem die Molekeln selbst zusammengedrückt zu werden beginnen (d. h. also das kritische Volumen), nicht sehr weit von dem wirklichen Volumen der Molekel abweicht. Beim Kohlendioxyd beträgt es etwa $^5/_3$ b bei 31.35°.

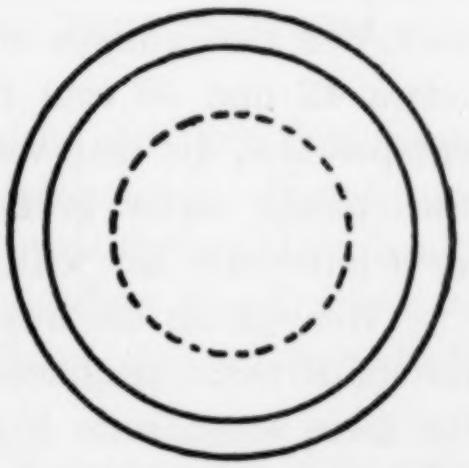


Fig. 1.

Die nebenstehende Zeichnung stellt einen Querschnitt durch die drei betrachteten Volumina dar, die zunächst als Kugel angenommen werden, wenngleich man natürlich bei einer unregelmäßigen Molekel kaum genaue Kugelgestalt voraussetzen kann. Das tatsächlich experimentell gefundene Volumen von 44 g Kohlendioxyd beim kritischen Punkt beträgt 94.8 ccm, und der Wert

von b, berechnet aus dem Gas bei derselben Temperatur, beträgt 57 ccm. Ein Viertel von b ist demnach 14.25. Die Radien dieser drei Kugeln mit diesen Volumenverhältnissen haben das Verhältnis 1.86 : 1.55 : 1 und die mit diesen Halbmessern gezeichneten Kreise geben eine ungefähre Vorstellung von den besprochenen Größenbeziehungen.

Die Folgerung, daß das wirkliche Volumen der Molekeln größer als b ist (anstatt nur $^1/_4$ b zu sein, wie VAN DER WAALS annimmt), wird weiter unterstützt durch die bekannte, aber oft übersehene Tatsache, daß die Größe b, wenn man sie aus dem Verhalten eines Gases berechnet, nicht sehr abweicht von dem wirklichen Volumen der Flüssigkeit, die man aus dem Gas erhalten würde.

Einige Daten werden zeigen, wie sehr sich die Größe b dem wirklichen Volumen der Flüssigkeit nähert. Zuerst mag der klassische Fall des Kohlendioxyds besprochen werden; der Wert von b, berechnet bei 13° aus dem Verhalten des Gases und ausgedrückt in Kubikzentimetern für ein Mol des Gases, ist 53 ccm. Das wirkliche Molarvolumen von flüssigem Kohlendioxyd bei 13° ist gleichfalls etwa 53 ccm.[1] Demnach ist im Falle des Kohlendioxyds b gleich dem tatsächlichen Volumen der Flüssigkeit bei 13°. Bei niedrigeren Temperaturen wird der Raum der Flüssigkeit kleiner, bei höheren Temperaturen wird er größer als der von b.

Andere bezeichnende Daten derselben Art sind nicht in reichlicher Menge vorhanden, weil b nur selten, wie oben, aus dem Verhalten des Gases berechnet worden ist. Dies geschah durch VAN DER WAALS in seiner ursprünglichen Arbeit für Stickoxyd und Äthylen; aber leider ist unsere Kenntnis von den Dichten dieser Gase im flüssigen Zustande nicht sehr umfangreich. Die Molarwerte für b nach den Rechnungen von VAN DER WAALS bei diesen beiden Stoffen (etwa 42 und 56 ccm für eine Grammolekel) würden den Dichten entsprechen, die man wahrscheinlich bei den Flüssigkeiten bei einem Siedepunkt unter größerem als Atmosphärendruck erreicht, aber weit unterhalb des kritischen Druckes.

Wenngleich die aus dem Gaszustand abgeleiteten Zahlen für b durchaus nicht reichlich vorhanden sind, so sind doch viele Werte für diese sogenannte Konstante aus den kritischen Daten nach der Gleichung von VAN DER WAALS berechnet worden. Für den hier verfolgten Zweck ist dies Verfahren nicht befriedigend; denn es nimmt die genaue Gültigkeit einer Gleichung an, die in der Tat nur angenähert zutrifft. Überdies stimmen in den Fällen, wo ein

[1] AMAGAT fand die Dichte bei 13° = 0.831 (LANDOLT-BÖRNSTEIN 1912, S. 155).

Vergleich zwischen den auf verschiedenen Wegen erlangten Werten angestellt wird, die Zahlen für b nicht genau überein. Die erste umfassende Sammlung solcher Daten wurde von GUYE und FRIEDRICH[1] zusammengestellt und eine viel größere Sammlung ist in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN[2] enthalten. Als Beispiel für die mangelnde Übereinstimmung mag das Kohlendioxyd zitiert werden. Das Gas liefert einen Molarwert für b zwischen 51 und 64, je nach der Temperatur; aber der aus den kritischen Daten nach der Gleichung von VAN DER WAALS berechnete Wert ist nur 42.8.

Nimmt man jedoch an, daß die aus VAN DER WAALS Gleichung hervorgehenden Werte wenigstens von der richtigen Größenordnung sind, so ist es von Interesse, festzustellen, daß im allgemeinen b ein etwa 1.2mal so großes Volumen dargestellt, als der Flüssigkeit beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck entspricht. Der Parallismus fast aller Flüssigkeiten in dieser Beziehung ist bereits von anderen bemerkt worden und wird gewöhnlich in der folgenden Form dargestellt[3]: „Nimmt man den wirklichen Raum der Molekel als $b/4$ an, so beträgt er fast allgemein drei Zehntel des Raumes der Flüssigkeit beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck". Lassen wir die Annahme, daß b viermal so groß ist wie der wirkliche Raum der Molekel, außer acht, wozu wir durch die obigen Auseinandersetzungen geführt werden, so haben die Zahlen neues Interesse dadurch, daß sie zeigen, daß der Raum der Flüssigkeit unter Druck etwas oberhalb des Siedepunktes genau die Größe von b erreicht. Wenn wir den Schluß zulassen, daß b nach der Berechnung aus dem kritischen Punkt mit Hilfe der Gleichung von VAN DER WAALS etwas zu klein ausfällt, so trifft das allgemeine Prinzip wahrscheinlich noch immer zu, wenngleich die genaue Form der Regel einer kleinen Änderung unterliegt.

Die Annahme, daß b in Wirklichkeit nicht weit von dem Raum entfernt ist, den die Molekel tatsächlich einnehmen, findet seine Analogie in der von H. N. MORSE beim osmotischen Druck aufgefundenen Regelmäßigkeit, die der gewöhnlichen Regel nur dann ungefähr entspricht, wenn der wirkliche Raum der gelösten Stoffe vom Gesamtvolumen abgezogen wird.

Wenngleich diese Überlegungen das Zutrauen zu den geistreichen mathematischen Ableitungen von VAN DER WAALS unter-

---

[1] *Arch. Sci. phys. nat.* **9** (1900), 505.

[2] IV. Aufl. 1912, S. 439.

[3] NERNST, Theoretische Chemie 1907, S. 225.

graben — nicht wegen irgendeines mathematischen Fehlers, sondern wegen seiner wahrscheinlich irrtümlichen Annahme von der Nichtzusammendrückbarkeit der Atome —, so bleiben die wesentlichen Gedanken von VAN DER WAALS' Gleichung in Anwendung auf Gase unberührt und behalten ihre Wahrscheinlichkeit wie zuvor. Diese wesentlichen Gedanken sind natürlich: erstens, daß die Molekel eines Gases Raum einnehmen und daß dieser Raum berücksichtigt werden muß; zweitens, daß sie einander anziehen und daß diese Anziehung den Druck vermindert, der bedingt wird durch das auswärts gerichtete Moment der Teilchen, die die einschließende Wand treffen.

Wenn die Gleichung von VAN DER WAALS so eine verständliche und noch gültige, wenn auch etwas rohe Auffassung von der Natur der Gase liefert, so ist ihre Anwendung auf Flüssigkeiten viel stärker in Frage gestellt. Besonders ist sie darin fehlerhaft, daß sie keinerlei Erklärung über die Verdampfung der Flüssigkeiten und die Verdichtung von Dämpfen liefert, also keinen Aufschluß gibt über eines der gewöhnlichsten physiko-chemischen Gleichgewichte. In der Tat fordert sie bekanntlich in dem Gebiet, wo Flüssigkeit und Dampf nebeneinander bestehen, einen physikalisch unmöglichen Zustand, der durch die Kurve mit Wendepunkt bei den bekannten Isothermen von niedriger Temperatur dargestellt wird.

Man kann wohl die Frage aufwerfen, wie es kommt, daß VAN DER WAALS' Gleichung beim kritischen Punkt anwendbar ist, wenn sie die Verdampfung nicht erklären kann, und wenn wir außerdem folgern müssen, daß alle mathematischen Überlegungen, auf denen sie ruht, zu verändern sind. Tatsächlich ist jedoch die Anwendung der Gleichung beim kritischen Punkt keineswegs zufriedenstellend. Selbst beim Kohlendioxyd ist sie nur sehr angenähert zu benutzen, denn sie ergibt z. B. einen kritischen Druck von 50 Atmosphären, statt des wirklich gefundenen von 73.[1] Die meisten physikalischen Chemiker werden geneigt sein zuzugeben, daß die Gleichung von

[1] Bekanntlich erfolgt die Berechnung folgendermaßen: $p\,c = a/27\,b^2 = 0.00874/27\,(0.00255)^2$. Die Schwierigkeiten und Widersprüche der Gleichung von VAN DER WAALS sind in höchst interessanter Weise dargelegt, in der meisterhaften Behandlung dieser Theorie von H. KAMERLINGH ONNES und W. H. KEESOM im Supplement 23, Bd. 11, der Mitteilungen aus dem Physikalischen Laboratorium der Universität Leyden. Die Seite ist oben 799 und unten 185 bezeichnet. Die mögliche Zusammendrückbarkeit der Molekel ist nicht nur dort, sondern auch auf Seite 704 (oben) und 90 (unten) besprochen. Diese Monographie wurde auch veröffentlicht in der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften 1912, S. 615–945; die obere Seitennummer des Separatabzuges sind die der Enzyklopädie.

VAN DER WAALS sich nicht genau auf sehr stark kondensiertes Material anwenden lassen wird. Um die teilweise Übereinstimmung beim kritischen Punkt zu erklären, ist es nur notwendig, anzunehmen, daß die Umstände des Zusammenstoßes derart sind, daß die zusammendrückbare Molekel infolge ihrer Zusammendrückung einen kleineren Raum einzunehmen scheint als vor dem Zusammenstoß, und daß dieser kleinere Raum zufällig ungefähr derselbe ist, der nach VON DER WAALS erster irrtümlicher Annahme erforderlich war. Es ist durchaus verständlich, daß dieses Volumen bei nicht sehr stark zusammengedrückten Gasen konstant erscheinen muß, denn wenn die Zusammenstöße nicht zu häufig sind, so würde die durch jeden einzelnen Zusammenstoß hervorgerufene Zusammendrückung dieselbe sein, wie bereits angenommen worden ist.

Das Auftreten des kritischen Punktes, bei dem es möglich ist, kontinuierlich aus dem Flüssigkeitszustand in den Gaszustand überzugehen, ohne irgendein sichtbares Zeichen des Überganges, ist immer für eine der besten Stützen der alten Theorie gehalten worden. Ohne Zweifel war es die angenäherte, aber vielleicht zufällige Wirksamkeit der Theorie bei diesem Punkt, die viele dazu veranlasste, die kinetische Theorie der Gase auf Flüssigkeiten anzuwenden, unter der Annahme, daß die beiden Formen der Materie notwendigerweise auch dieselbe Struktur besitzen müßten, wenn ein kontinuierlicher Übergang von der einen zur anderen besteht. Ich werde mich bemühen, hier zu zeigen, daß dies keine notwendige Folge ist, und daß die Tatsache eines kontinuierlichen Überganges von der Flüssigkeit zum Gase bei diesem besonderen Punkt keineswegs zu denselben Anschauungen für Flüssigkeiten und feste Körper führt, wie sie für Gase gelten. Tatsächlich ist ein Dampf und seine Flüssigkeit unterhalb des kritischen Druckes nicht kontinuierlich, und die wirkliche Kontinuität tritt nur beim kritischen Punkt selbst auf.

Läßt sich nicht der kritische Punkt auf Grund der Lehre von den zusammendrückbaren Atomen folgendermaßen erklären: Eine Substanz im Gaszustand bei einer Temperatur oberhalb ihres kritischen Punktes möge allmählich durch äußeren Druck zusammengepreßt werden, bis sie den Raum einnimmt, den auch die Flüssigkeit voraussichtlich einnehmen würde. Der Druck würde dann weit über dem kritischen Druck liegen. Nach der Theorie der zusammendrückbaren Atome würden die Räume zwischen den Molekeln völlig verschwunden sein, d. h. die Molekeln würden ganz eng aneinander gepackt sein, nicht nur infolge ihrer Anziehung,

sondern auch wegen des äußeren Druckes. Würde der Druck aufgehoben, so müßten sie als Gas fortfliegen, weil die Energie ihrer Schwingungen bei dieser hohen Temperatur groß genug sein würde, um die Kohäsion zu überwinden und diese Wirkung auszuüben. Wenn andererseits die Substanz abgekühlt würde, während sie so zusammengedrückt ist, auf eine Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur, so ist es klar, daß keine Änderung des Aussehens zu erwarten wäre; die bereits eng aneinander gepreßten Molekeln könnten sich nicht bei der Abkühlung zu einzelnen Tropfen vereinigen. Ein jedes würde in seiner alten Lage bleiben, aber wenn der Druck bei dieser niedrigen Temperatur nun aufgehoben würde, so würde die Kohäsion ausreichen, um der verminderten Schwingungsenergie zu widerstehen, so daß eine Flüssigkeit im Gefäß zurückbleiben würde. Der Übergang würde nur deswegen kontinuierlich sein, weil die Molekeln so nahe aneinander durch den äußeren Druck gepreßt worden sind, daß sie nicht näher zusammenrücken konnten.

Der kritische Punkt kann augenscheinlich lediglich als die Grenze zwischen der ersten und der zweiten von diesen Möglichkeiten betrachtet werden. So ist nach dieser Erklärung der Siedepunkt derjenige Punkt, bei welchem die Wirkung des thermischen Bestrebens der Flüssigkeit, auseinander zu fliegen, genau ausgeglichen wird durch die Wirkungen der Kohäsion und des Dampfdruckes; während der kritische Punkt jene Temperatur ist, bei welcher die Molekeln, indem sie noch diese Bedingungen erfüllen, im Dampf durch äußeren Druck in die engste Lage gezwungen werden.[1]

Die außerordentliche Empfindlichkeit des kritischen Punktes und die ungeheuren Volumenänderungen, die in seiner Nachbarschaft auftreten, sind durchaus in Übereinstimmung mit dieser Erklärung. Das Gleichgewicht zwischen einer anziehenden oder Kohäsionskraft (die man mit der Annäherung als wachsend betrachten kann) und einem thermischen, auf Zerstreuung hinwirkenden Einfluß, der gerade im Mittel imstande ist, diesem, dem Ausdehnungsbestreben der zusammengedrückten Molekeln überlagerten Bindungseffekt zu widerstehen, würde natürlich sehr instabil sein.

Die Gleichung der übereinstimmenden Zustände, über die viel geschrieben worden ist, ist durchaus nicht mit diesen Annahmen über die Natur von b und dem angedeuteten Mechanismus der

[1] Eine kürzere Definition findet man in einer der früheren Arbeiten über die Änderung des Atomvolumens. *Proc. Amer. Acad.* **37** (1902), 409; *Z. phys. Chem.* **40** (1902), 606.

kritischen Erscheinungen unvereinbar. Andererseits gewährt dieser Standpunkt eine Freiheit, die frühere Verallgemeinerungen vermissen ließen, und die eine verständliche Erklärung für die Tatsache liefert, daß die Gleichungen VAN DER WAALS' und der korrespondierenden Zustände nur angenäherte Verallgemeinerungen sind.

Die außerordentliche Zahl und Mannigfaltigkeit der über den kritischen Punkt und die VAN DER WAALSsche Theorie veröffentlichten Anschauungen und Tatsachen machen es dem Einzelnen unmöglich, ihre Gesamtheit, wenn auch nur flüchtig, kennen zu lernen. Ich habe mich bemüht, aus vielen Quellen Belehrung zu schöpfen, sowohl durch Lesen wie durch persönliche Nachfrage, und ich habe versucht, jedem mir bekannt gewordenen früheren Gedanken gerecht zu werden; aber es ist doch möglich, daß wichtige Anregungen übersehen worden sind. Deswegen soll diese Abhandlung auch in keiner Weise in bezug auf eine der vorgebrachten Gedanken völlige Originalität beanspruchen, wenngleich einige von ihnen neu sein mögen. Vielmehr ist der Versuch gemacht worden, die Änderungen aufzuweisen, die mir an einigen gewöhnlich zugelassenen Annahmen notwendig zu sein scheinen, sowie auch zu zeigen, daß alle Tatsachen mit der Theorie des zusammendrückbaren Atoms in Übereinstimmung sind.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit sind die folgenden Tatsachen und ihre Deutungen näher besprochen:

1. Der Wert von b beim Kohlendioxyd muß als veränderlich mit den Versuchsbedingungen betrachtet werden, so zwar, daß er unter mäßigen Drucken ziemlich konstant bleibt, bei sehr hohen Drucken aber sich stark vermindert.

2. Der Wert von b bei Wasserstoff und Kohlendioxyd wird wahrscheinlich von der Temperatur beeinflußt; die Art dieses Einflusses ist abhängig von dem für b angenommenen Werte. VAN DER WAALS scheint gleichfalls ein solches Verhalten als wahrscheinlich betrachtet zu haben.

3. Der Wert von b für das einatomige Gas Helium besitzt einen ausgesprochen negativen Temperaturkoeffizienten.

4. Diese Abnahme von b mit zunehmender Temperatur scheint zu bedingen, daß die Heliumatome durch Kollision zusammen-

gedrückt werden, und zwar so, daß die größere Zusammendrückung bei höheren Temperaturen stattfindet, wegen der größeren kinetischen Energie des Zusammenstoßes. Dieser Schluß legt ferner den Gedanken nahe, daß unverbundene Atome durch Erhöhung der Temperatur nicht ausgedehnt werden, ein Schluß, welcher übereinstimmt mit dem ausschließlich translatorischen Effekt der Wärme auf einatomige Gase.

5. Man kann annehmen, daß in mehratomigen Molekeln diese Wirkung zum Teil aufgehoben wird durch eine Art Ausdehnung der Molekel infolge der in den Molekeln vorhandenen Energie, wie durch die größeren spezifischen Wärmen der mehratomigen Molekeln angedeutet wird.

6. Da man b als Funktion der wirklichen Größe der Molekeln betrachten kann, wird man zu dem Schluß gezwungen, daß sie ihre wirksame Größe, die sie unter dem Einfluß des Zusammenstoßes annehmen, ändern können.

7. Wenn so die Atome und Molekeln zusammendrückbar sind, so fällt VAN DER WAALS' Schluß, daß b viermal so groß ist wie das wirkliche Volumen der Molekeln, in sich zusammen; man muß annehmen, daß die Molekeln in Wirklichkeit beträchtlich mehr Raum einnehmen. Man hat Grund zu der Vorstellung, daß das wirkliche Volumen der Molekeln (wenn sie nicht durch Zusammenstoß oder Kohäsion zusammengedrückt werden), wahrscheinlich größer ist als b, vielleicht etwa dem kritischen Volumen entspricht.

8. Es ist gezeigt worden, daß tatsächlich b nahezu dem Raum der entsprechenden Flüssigkeit bei einer Temperatur etwas oberhalb des Siedepunktes in vielen Fällen entspricht. Dies zeigt wiederum, daß im Gaszustande die Molekeln, wenn sie durch Kohäsion nicht zusammengedrückt werden, etwas mehr Raum einnehmen als b.

9. Die angenäherte, wenngleich häufig nicht zufriedenstellende Übereinstimmung der Gleichung von VAN DER WAALS beim kritischen Punkt besitzt vielleicht weniger Bedeutung, als man gewöhnlich annimmt. Man kann vermuten, daß die Kontinuität zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustand nur beim kritischen Punkt vorhanden ist.

10. Die kritische Temperatur wird definiert durch die Annahme, sie sei der Punkt, wo die kinetische Energie der Molekeln gerade ausreicht, sie zu trennen, wenn der äußere Druck genügt, um die Oberflächen der Molekeln im Mittel zur Berührung zu bringen. Demnach mag das kritische Volumen ungefähr dem wahren Volumen

der nicht zusammenhängenden Molekeln entsprechen, wie oben ausgeführt wurde.

11. Aus diesen Schlüssen ergibt sich, daß die Theorie der zusammendrückbaren Atome eine ausreichende Erklärung für die nicht ausreichende Gültigkeit der Gleichung von VAN DER WAALS und der daraus abgeleiteten Gleichung der übereinstimmenden Zustände liefert. Es ist zu erwarten, daß diese Gleichung sich besser bewähren wird als jene, weil in verschiedenen Gasen oft dieselben Abweichungen auftreten, die dann durch Vergleich eliminiert werden können.

Cambridge, Mass., Walcott Gibbs Memorial Laboratory of Harvard University.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1915.

Nachforschungen nach einem Alkalielement von höherem Atomgewicht als Cäsium.

Von Gregory Paul Baxter.[1]

Vor zwei Jahren hatte ich das Glück, eine beträchtliche Menge von Pollux zu erhalten, der von Paris (Maine) stammte. Das Material enthielt ungefähr 33% Cäsium-, Rubidium- und Kaliumoxyd, hauptsächlich Cäsiumoxyd, außerdem aber etwa 2% Lithium- und Natriumoxyd. Mit Hilfe von Herrn C. C. Wallace wurden die Basen aus dem Mineral, nachdem es fein gepulvert war, durch Auslaugen mit konzentrierter Salpetersäure ausgezogen. Die Behandlung des Kieselsäurerückstandes mit Fluorwasserstoffsäure zeigte, daß die Extraktion mit Salpetersäure nahezu vollständig verlaufen war.

Der salpetersaure Auszug wurde verdampft, bis sich eine sehr beträchtliche Menge von Cäsiumnitrat als solches ausschied. Aus der Mutterlauge fällte man das Aluminium mit einem Überschuß von Ammoniak. Das Filtrat wurde dann trocken gedampft und der Rückstand durch Glühen von Ammoniumnitrat befreit. Das Cäsiumnitrat wurde dann weiter durch zwei Kristallisationen von Natriumnitrat befreit. Der schließlich erhaltene Ertrag betrug etwa 3.5 kg von ziemlich reinem Cäsiumnitrat.

Mit einer so großen Menge dieses seltenen Stoffes schien es wohl der Mühe wert, ihn sorgfältig auf Gegenwart von bisher unbekannten Elementen von höherem Atomgewicht zu untersuchen, wenngleich eine ähnliche Prüfung bereits ohne Erfolg von Richards und Archibald[2] ausgeführt worden ist. Demnach wurde die ganze Menge einer andauernden fraktionierten Kristallisation des Nitrates nach dem gewöhnlichen Plan unterworfen, da nach den Löslichkeiten der Alkalinitrate wahrscheinlich war, daß das Nitrat eines Alkalimetalles von höherem Atomgewicht als Cäsium die geringste Löslichkeit besitzen würde. Nach 18 Kristallisationsreihen wurde der am wenigsten lösliche Anteil, der etwa 3 g Cäsiumnitrat enthielt, und die letzte Mutterlauge sorgfältig geprüft. Die Mutter-

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.
[2] *Proc. Amer. Acad.* **38** (1903), 449; *Z. anorg. Chem.* **34**, 359.

lauge enthielt viel Natrium und viel Lithium, sowie auch Rubidium, Kalium und Thallium.[1] Einige dieser Elemente verdanken ihr Auftreten in diesem Material der Gegenwart einer kleinen Menge Lepidolith im Pollux. Die Mengen von Kalium, Rubidium und Thallium waren jedoch so gering, daß sie spektroskopisch im ursprünglichen Mineral nicht aufgefunden werden konnten.

Das Flammenspektrum der letzten Kristallfraktion wurde visuell mit dem von einer der großen mittleren Fraktion verglichen, wobei keine Linie aufgefunden werden konnte, die nicht in beiden Materialien vorhanden gewesen wäre. Das Funkenspektrum dieser Fraktionen im Sichtbaren und im Ultravioletten wurde gleichfalls photographisch mit einem Quarzspektrographen nach Féry geprüft, indem man das Chlorid zwischen Platinelektroden brachte. Auch hier erwies sich das Spektrum wieder als identisch mit dem einer der mittleren Fraktionen.

Überdies wurde die Radioaktivität der am wenigsten löslichen Fraktion mit einem empfindlichen Goldblattelektroskop untersucht, und es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit der Entladung des Elektroskopes durch die Kristalle nicht im mindesten beschleunigt wurde. Dasselbe Ergebnis erhielt ich mit dem ursprünglichen Pollux und mit den Rückständen der letzten Mutterlauge.

Schließlich wurde das Atomgewicht des am wenigsten löslichen Teiles am Chlorid von Herrn O. I. Stewart bestimmt. Das Nitrat wurde durch mehrfaches Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure in einer Quarzschale in Chlorid übergeführt. Dieses kristallisierte man dann zweimal aus kalter Lösung, indem man mit Salzsäuregas sättigte und die Kristalle in der Zentrifuge trocknete. Da das gereinigte Produkt weniger als 1 g wog, wurde nur eine Analyse ausgeführt. Man schmolz das Salz in einer Atmosphäre von trockenem Chlorwasserstoffgas in einem Platinschiff, das in einem Quarzrohr stand. Dann brachte man es in dem Füllapparat von Richards in ein Wägegläschen und bestimmte sein Gewicht, das im Vakuum 0.72285 g betrug. Nach dem Auflösen in Wasser fällte man das Chlor mit der äquivalenten Menge Silber, wozu 0.46336 g (im Vakuum) erforderlich waren. Man setzte einen Überschuß von Silbernitrat zu, sammelte den Niederschlag und brachte ihn zur Wägung;

---

[1] Sowohl H. L. Wells wie auch T. W. Richards fanden Thallium als Verunreinigung im Cäsiummaterial. *Proc. Amer. Acad.* **38** (1903), 449; *Z. anorg. Chem.* **34**, 359.

0.61583 g (geschmolzen, im Vakuum) Silberchlorid wurden erhalten. Aus der verbrauchten Menge Silber berechnet sich das Atomgewicht der Probe zu 132.84 (Ag = 107.880; Cl = 35.457). Das gesammelte Silberchlorid führt zu einem Atomgewicht von 132.79. Das Mittel ist 132.82, was im wesentlichen mit dem von der internationalen Kommission gewählten Wertes 132.81 übereinstimmt; dieser beruht hauptsächlich auf der Untersuchung von RICHARDS und ARCHIBALD.

Es ist ganz augenscheinlich, daß die beschriebenen Versuche keinerlei Andeutungen für die Existenz eines unbekannten Alkalielementes liefern.

Die freigebige Unterstützung der Carnegie-Institution in Washington hat den Fortschritt dieser Untersuchung vielfach gefördert.

Cambridge, Mass., T. Jefferson Coolidge Chem. Laboratory of Harvard College.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1915.

Neue Untersuchungen über Metallnebel Nr. 4.

Über den Belichtungsvorgang in festem Silberchlorid und Silberbromid.

Ein Beitrag zur Theorie des latenten photographischen Bildes.

Von Richard Lorenz und K. Hiege.

Mit 2 Tafeln.

Die neueren Untersuchungen haben zu der Erkenntnis geführt, daß die Natur der Metallnebel eine kolloidale ist. Metallnebelhaltige Schmelzen sind nach dem Erstarren ähnlich den von R. Zsigmondy erforschten Goldrubingläsern. In allen Fällen[1] (untersucht wurden Bleinebel in Bleichlorid, Thalliumnebel in Thalliumchlorid und -bromid, Silbernebel in Silberchlorid und Silberbromid) ergab die Betrachtung von Kristallen der künstlich gefärbten Salze im Ultramikroskop das Vorhandensein einer fein verteilten Materie, die sich durch zahlreiche helle Lichtpünktchen kundgibt.

Die von Lorenz und Eitel untersuchten Salze waren nach der von Lorenz angegebenen „Methode des Nebelns“ dadurch gefärbt worden, daß sie in geschmolzenem Zustande mit geschmolzenen Metallen zusammengebracht wurden, wobei letztere ihre Nebel in die Salzschmelzen entsenden.

Silberhalogenide lassen sich aber außer auf dem soeben erwähnten Wege noch durch Lichtwirkung färben, und somit ergibt sich bei diesen Salzen die Möglichkeit, die Färbung durch Nebelung mit der durch das Licht ausgelösten zu vergleichen. Wie bereits Lorenz und Eitel[2] beobachten konnten, bleibt ein Silberchloridkristall im Strahlenkegel des Ultramikroskops auch bei längerer Belichtung optisch leer. Er wird jedoch mehr und mehr undurchsichtig und nimmt eine violette bis schwarze Farbe an. Ähnlich war das Verhalten von Silberbromid. Eine Sichtbarkeit des Lichtkegels während der Belichtung konnte nicht festgestellt werden. Teilchen, falls solche überhaupt durch das Licht ausgeschieden werden, müssen also „Amikronen“ (nach Zsigmondy) sein. Aber die

[1] R. Lorenz und W. Eitel, *Z. f. anorg. Chem.* **91** (1915), 46, 57, 61.

[2] l. c., S. 60.

Frage, ob bei der Belichtung eines Silberhalogensalzes überhaupt Teilchen auftreten und dem Auge sichtbar gemacht werden können, ist von Wichtigkeit für die Theorie des photographischen Prozesses. Sind es doch hier im wesentlichen zwei Annahmen, welche die Entstehung des latenten Bildes zu erklären versuchen.

Die erste, die **Silberkeimtheorie,** vertritt die Ansicht, daß beim Belichten Spuren metallischen Silbers gebildet werden, deren Anwesenheit die Ursache der Entwickelbarkeit einer photographischen Platte sei.

Die zweite, die **Subhaloidtheorie,** geht von der Vorstellung aus, daß die vom Licht getroffenen Stellen zunächst umgewandelt werden in eine halogenärmere Verbindung (z. B. AgCl in Ag_2Cl), aus welcher der Entwickler alsdann weiterhin metallisches Silber ausscheidet.[1]

Nun hat R. Lorenz[2] bereits im Jahre 1900 auf den Zusammenhang der Silberkeimtheorie des latenten photographischen Bildes mit den Metallnebeln in Salzschmelzen hingewiesen. Seitdem hat man sich auch in photochemischen Kreisen mehr und mehr von der Subhaloidtheorie abgewendet[3], und nach Schaum[4] dürfte diese heute als erledigt betrachtet werden können. Es wird jetzt im Sinne der Metallnebeltheorie von Lorenz wohl ziemlich allgemein eine Verbindung von kolloidalem Silber mit Halogensilber angenommen, welche als Photohaloid bezeichnet wird.

Durch die erwähnten Arbeiten von Lorenz und Eitel ist gezeigt worden, daß in Silberhaloidkristallen tatsächlich kolloidale Nebelteilchen von Silber auftreten und sichtbar werden. Diese Beobachtungen bestätigen also die früher ausgesprochene Möglichkeit eines Zusammenhanges der Photohaloidtheorie oder Silberkeimtheorie, mit der Erscheinung der Metallnebel.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß das durch Belichten eines, von Nebeln optisch leer gemachten, Halogensilber-

---

[1] Einzelheiten über die verschiedenen Theorien des photographischen Prozesses sehe man in der Fachliteratur nach.

[2] R. Lorenz, *Z. f. Elektrochem.* **7** (1900) 277. Vgl. auch Elektrolyse geschmolzener Salze Bd. II (1905) 64.

[3] Siehe auch Lüppo-Cramer: Studien über die Natur des latenten Lichtbildes, *Photographische Correspondenz* 1901, S. 1.

[4] *Z. f. Elektrochem.* (1908), 488. vgl. ferner K. Schaum, Verh. d. D. Phys. Ges. XIII (1911), 676, besonders auch Anm. auf S. 678; siehe auch Max Volmer und K. Schaum, *Z. wiss. Photographie* **14** (1914), 1.

kristalles, entstehende ultramikroskopische Bild, identisch ist mit jenem durch „Nebelung" erzeugten. Hierdurch wird der behauptete Zusammenhang für einen Halogensilberkristall, der vorher geschmolzen war, zur Gewißheit, für die photographische Platte daher mindestens wahrscheinlich.

Nachweis der Entstehung ultramikroskopischer Teilchen bei der Belichtung von optisch leeren Halogensilberkristallen, und deren Wachstum im Lichtkegel.

Das von uns benutzte Silberbromid und -chlorid wurde stets sorgfältig so weit gereinigt, daß seine Kristalle unter dem Ultramikroskop sich als optisch leer erwiesen. Dies geschah beim Silberchlorid in der von LORENZ angegebenen Weise durch Einleiten eines Chlor-Salzsäurestromes, bei Silberbromid dadurch, daß flüssiges Brom in Tropfenform auf die flüssige Schmelze gebracht wurde. Alsdann wurde der besseren Verarbeitung der Kristalle wegen die flüssige Schmelze nach dem Reinigen auf einen möglichst glatten und etwas vorgewärmten Tiegeldeckel ausgegossen, gut bedeckt und möglichst schnell an einem dunklen Ort erkalten gelassen. Aus dem dünnen Schmelzkuchen konnten in leichter Weise beliebige Stücke herausgeschnitten werden.

Nach diesen Vorbereitungen wurde ein Silberbromidkristall mit ebener Oberfläche unter das Ultramikroskop gebracht und durchleuchtet. Es fanden sich die früheren Beobachtungen bestätigt. Der Kristall trübte sich — etwaige hell aufleuchtende Gasbläschen verschwanden —, ohne daß ein Lichtkegel sichtbar gewesen wäre. Um die durch die Trübung des Kristalls eingetretene Erschwerung der Beobachtung zu umgehen, wurde der Beleuchtungskegel direkt auf die Oberfläche des Kristalls eingestellt und die Veränderungen der Oberfläche verfolgt. Es zeigte sich, daß der Kristall zunächst gleichmäßig beleuchtet blieb, das Vorhandensein des Lichtkegels demnach nicht konstatiert werden konnte. Nach kurzer Zeit jedoch bemerkte man an der Stelle, wo der Kegel die Oberfläche durchsetzte, eine Bräunung, die immer intensiver wurde. Schließlich bildete sich in dem braunen und demnach sichtbar gewordenen Kegel eine große Anzahl sehr kleiner, äußerst heller Pünktchen, die sich im Verlaufe der Belichtung immer mehr vergrößerten. Zur Erläuterung dieser Erscheinung mögen einige Aufnahmen dienen.

Fig. 1 (Tafel I) zeigt den Anfang der Belichtung (Vergrößerung 200fach). Der Lichtkegel ist durch das Auftreten der Bräunung

bereits sichtbar geworden. Die großen hellen Punkte sind Verunreinigungen der Oberfläche auf dem Bilde.

Fig. 2 (Tafel I) zeigt dieselbe Stelle nach einer Belichtungsdauer von 15 Minuten (im Ultramikroskop). Man sieht, daß zahlreiche kleine weiße Pünktchen den Lichtkegel durchsetzen. **Diese Pünktchen sind also im Strahlenkegel des Ultramikroskopes vor den Augen des Beobachters entstanden!**

Fig. 3 (Tafel I) gibt uns ein anschauliches Bild, wie sich diese einzelnen Pünktchen bei weiterer Belichtung vergrößern. Es ist hier dieselbe Stelle wie bei den vorhergehenden Aufnahmen nach einer Lichtexposition von 30 Minuten photographiert. **Die Teilchen sind also im Strahlenkegel des Ultramikroskopes vor den Augen des Beobachters weiter gewachsen.**

In Fig. 4 (Tafel I) ist eine belichtete und unbelichtete Stelle nebeneinander aufgenommen worden. Die obere Begrenzung des Lichtkegels ist auf dem Bilde nicht zu sehen; die unbelichtete Stelle unterscheidet sich fast in nichts von ihrer schwarzen Umgebung. Das Bild wurde in der Weise erhalten, daß die belichtete Stelle in Fig. 3 (Tafel I) um die Hälfte der Breite des Lichtkegels verschoben wurde, so daß sich der gesamte Kegel aus einer belichteten und einer unbelichteten Hälfte zusammensetzte.

Wir kommen nun zu der Erklärung dieser beobachteten Tatsachen. Es ist wohl nicht unbegründet, wenn wir annehmen, daß die Teilchen, welche sich während der Beobachtung im Lichtkegel des Ultramikroskopes gebildet haben und in diesem glänzend widerstrahlen metallisches Silber sind. Die Beobachtung ergab ferner, daß diese Teilchen, anfangs unmerklich klein, sich durch allmähliches Wachstum vergrößert haben. Mithin wird man zu der Annahme gedrängt, daß an den Stellen, wo das Licht den Kristall trifft, metallisches Silber zunächst in äußerst feiner Form ausgeschieden wird (Braunfärbung). Wir erklären uns die zunächst auftretende Braunfärbung als Zsigmondysche „Amikronen". An einzelnen Stellen, wo vielleicht die Bestrahlung eine intensivere ist oder kleine Unebenheiten bzw. Erhöhungen der Oberfläche vorhanden sind, wird sich mehr Silber abscheiden können, so daß die kleinen, amikroskopischen Silberpartikelchen zu größeren, ultramikroskopisch sichtbaren Komplexen heranwachsen können: Lichtpünktchen aus metallischem Silber im Strahlenkegel. Hiermit steht in Einklang, daß durch verdünnte Salpetersäure die Lichtpünkt-

chen zum Verschwinden gebracht werden konnten und bei erneuter Belichtung wieder auftraten.

Ganz analog war das Verhalten des Chlorsilbers. Auch hier färbte sich die den Lichtstrahlen ausgesetzte Oberfläche des Kristalls zunächst braun; und in dem braunen belichteten Teil kamen nach einiger Zeit weiße, helleuchtende Pünktchen zum Vorschein, die sich im Verlaufe der Belichtung allmählich vergrößerten. Der geringeren Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers entsprechend, nahm dieser Vorgang eine etwas längere Zeit in Anspruch, als wie dies beim Bromsilber der Fall gewesen war. Durch verdünnte Salpetersäure konnten die durch das Licht hervorgerufenen Oberflächenänderungen des Chlorsilberkristalls wieder beseitigt werden.

Über das Wärme-Wachstum der bei der Belichtung entstandenen Teilchen.

Den Schluß der Arbeit bildeten Versuche, die durch Lichtexposition ausgeschiedenen kleinen Silberteilchen durch Wärmeexposition zu vergrößern. Zu diesem Zwecke wurde ein Kristall von Silberbromid, der 2 Minuten im Strahlenkegel des Ultramikroskops belichtet worden war, 6 Stunden im Dunkeln auf ca. 350° erhitzt. Um gleichzeitig festzustellen, ob Temperaturerhöhung allein genügte, um in einem vorher optisch leeren Kristall Teilchen hervorzurufen, wurde dem belichteten ein unbelichtetes Präparat beigegeben. Der Erfolg dieser Erwärmung läßt sich wiederum am besten an der Hand einiger photographischer Aufnahmen übersehen. Bemerkt muß noch werden, daß der Lichtkegel, wie bei den vorhergehenden Untersuchungen, auf die Oberfläche des betreffenden Kristalls eingestellt wurde.

Fig. 5 (Tafel I) zeigt uns eine Stelle des belichteten Silberbromidkristalls in 80facher Vergrößerung. In dem ziemlich dichten Lichtkegel sind bei aufmerksamer Betrachtung deutlich die sehr feinen weißen Lichtpünktchen erkennbar. Die auf diesem Bilde dargestellten Verhältnisse entsprechen ungefähr denen von Fig. 1 (Tafel I).

Fig. 6 (Tafel I) ist das Bild einer Stelle des unbelichteten Kristalls, der mit dem belichteten Präparat zusammen 6 Stunden auf 350° erhitzt worden war. Man sieht, daß die Wärmeexposition in dem vorher optisch leeren Kristall keine wesentlichen Veränderungen hervorgerufen hat. Die hier wiedergegebene Kopie unseres

Negativs erscheint einfach als ein schwarzes Feld. Um den beabsichtigten Beweis zu führen, glaubten wir von der Reproduktion dieses Bildes nicht absehen zu sollen. Die Vergrößerung ist dieselbe wie in Fig. 5.

In Fig. 7 (Tafel II) ist eine Stelle des belichteten Bromsilbers (Fig. 5, Tafel I) nach der Erwärmung photographiert (dieselbe Vergrößerung, 80 fach). Wie ein Vergleich mit Fig. 5 lehrt, sind die Teilchen ganz wesentlich gewachsen. **Die durch Lichtwirkung in einem optisch leeren Kristall von Silberbromid ausgeschiedenen sehr kleinen Teilchen besitzen hiernach die Fähigkeit im Dunkeln in der Wärme zu wachsen.**

Außerdem erkennt man durch vergleichende Betrachtung von Fig. 7 und Fig. 5 folgende Tatsache deutlich. Die auf Fig. 7 befindlichen Teilchen sind nicht bloß gröber, vielmehr tritt der zwischen ihnen liegende Zwischenraum verschärft hervor.

Diese letztere Tatsache, die wir ausnahmslos an zahlreichen Präparaten beobachteten, ist für die Auffassung der Befunde sehr wichtig. **Sie zeigt, daß die Teilchen auf Kosten ihrer Umgebung wachsen.** Aber dieser Umstand stellt die hier beobachteten Teilchen in so völlige Analogie mit den Goldteilchen, an denen ZSIGMONDY und viele andere Forscher Wachstumserscheinungen beobachtet haben, daß es abermals sehr wahrscheinlich wird, daß hier Silberteilchen vorliegen. Es handelt sich bei diesen um das Wachsen eines Kristalls auf Kosten anderer infolge von Oberflächenkräften, wie dies von TAMMANN beobachtet worden ist, und auf die er den Rekristallisationsvorgang zurückführt.

Auch beim Chlorsilber konnte durch Wärmeexposition die Anzahl der Teilchen vermindert und ihre Gestalt vergrößert werden, wie aus den drei letzten Aufnahmen zu ersehen ist.

Fig. 8 (Tafel II) gibt uns das Bild eines Chlorsilberkristalls, der 4 Minuten im Brennpunkt der Linse des Ultramikroskops belichtet wurde, in 140facher Vergrößerung.

Fig. 9 (Tafel II) ist eine Stelle eines unbelichteten, 18 Stunden auf 410° erhitzten Präparats in derselben Vergrößerung. Wie beim Bromsilber sind auch hier bei bloßer Erwärmung keine Teilchen zum Vorschein gekommen.

Die letzte Figur (Fig. 10, Tafel II) endlich zeigt den Einfluß einer 18stündigen Erwärmung auf 410° bei dem belichteten Präparat (Fig. 8, Tafel II). Die Vergrößerung ist dieselbe wie bei den beiden

vorhergehenden Bildern. Während in Fig. 8 (Tafel II) der Lichtkegel so dicht war, daß kaum einzelne Teilchen wahrgenommen werden konnten, sieht man in dem letzten Bild große, durch beträchtliche Zwischenräume getrennte Teilchen. Das Ganze macht den Eindruck, als ob die belichtete Stelle in Fig. 8 (Tafel II) durch die Temperaturerhöhung zu einzelnen helleuchtenden Punkten zusammengeschrumpft wäre.

Aus diesen Veränderungen, die durch Belichtung an der Oberfläche von geschmolzenem Brom- und Chlorsilber hervorgerufen werden, ist auch ersichtlich, warum sich bei Durchleuchtung der Kristalle das Innere trübte, ohne daß ein Lichtkegel wahrgenommen werden konnte. Auf der vorderen Fläche des Kristalls, wo der Lichtkegel auftrifft, wird Silber ausgeschieden, das im Laufe der Belichtung immer mehr heranwächst und einen großen Teil der Strahlen von der ursprünglichen Richtung ablenkt. Infolgedessen wird das Innere des Kristalls immer dunkler und lichtschwächer, und vorher sichtbar gewesene Einschlüsse verschwinden aus dem Gesichtsfeld.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß in optisch leeren Silber-Chlorid- und -Bromidkristallen durch Belichtung kolloidale Silberteilchen hervorgerufen werden, die den durch direkte Nebelung mittels Metall früher erhaltenen gleichen.

2. Bei der Belichtung erscheint zunächst ein sehr feiner Nebel, aus dem sich bei weiterer Belichtung zahlreiche Einzelteilchen hervorheben, die sich durch Wachstum vergrößern.

3. Bricht man die Belichtung nach Erscheinung der feinen Nebel ab, so können die Teilchen im Dunkeln durch Erwärmen zum Wachstum gebracht werden.

4. Bei dem Wachstum durch Wärme vergrößern und vergröbern sich die Teilchen auf Kosten des sie umgebenden Nebels.

5. Alle diese Tatsachen sprechen dafür, daß die durch das Licht hervorgebrachte Veränderung in Silberhaloidkristallen in der Abscheidung von metallischem Silber besteht. Das latente photographische Bild kann hiernach kaum etwas anderes sein, als ein Nebel von äußerst feinen metallischen Teilchen von Silber, in dem betreffenden

Halogensalz verteilt, also eine Erscheinung, die jedenfalls in das Gebiet der Kolloidchemie gehört.

Um die hier beschriebenen Zusammenhänge zwischen dem latenten photographischen Bilde und der Erscheinung der Metallnebel für die Theorie des latenten Bildes weiter zu verwerten, werden diese Versuche fortgesetzt.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität und des Physikalischen Vereins.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1915.

Neue Untersuchungen über Metallnebel Nr. 5.

Notiz über eine mangannebelhaltige Schlacke.

Von Richard Lorenz.

Von der Isabellenhütte G. m. b. H. Dillenburg (Hessen-Nassau) wurde mir aus deren Manganöfen eine manganhaltige Schlacke zur Verfügung gestellt, die sich bei der ultramikroskopischen Untersuchung als erfüllt mit Teilchen nach Art der Zsigmondyschen Rubinglasteilchen erwies. Die Schlacke stellt ein braunes typisches Glas dar von muscheligem Bruch, ist sehr spröde und schmilzt leicht beim Erhitzen in der Gasgebläseflamme, wobei sie entglast. In durchfallendem Lichte ist die Schlacke in dünnen Schichten durchsichtig, in auffallendem irisierend. Dünne Splitter zeigen im Lichtkegel des Ultramikroskops äußerst zahlreiche, sehr feine Teilchen von prachtvoll goldgelbem Glanze. Auf Tafel II Fig. 11 ist ein derartiger Lichtkegel photographisch wiedergegeben. Das Aussehen der Teilchen ist dem der Goldteilchen im Rubinglas sehr ähnlich. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit kann angenommen werden, daß hier Mangannebel vorliegen.

Die Entstehung dieser Mangannebel kann auf zweierlei Weise gedacht werden:

A. In einer die ursprünglichen Verbindungen des Mangans enthaltenden Schlacke wird Mangan in feinverteiltem Zustande durch Reduktion ausgeschieden. Größere Teilchen werden sich hierbei nach und nach mit dem Regulus am Boden des Tiegels vereinigen, während die feineren Teilchen in der Schlacke verbleiben.

Diese Entstehungsweise ist derjenigen der Rubingläser analog. Das feinverteilte Gold wird hier ja auch durch Reduktion im Glasflusse erzeugt.

B. Metallisches Mangan des Regulus, den die untersuchte Schlacke bedeckt, verflüchtigt sich bei den Temperaturen des Manganofens, dringt als Dampf in die Schlacke ein und durchsetzt sie in Gestalt feiner Tröpfchen.

Dies ist der Vorgang der Metallnebelbildung, und es wäre diese Entstehungsweise derjenigen der gefärbten Salzschmelzen von $PbCl_2$,

AgCl usw. durch Nebelung analog, die an dieser Stelle in früheren Arbeiten wiederholt beschrieben ist. Die Zulässigkeit für Mangan, den Vorgang der Nebelbildung anzunehmen, ergibt sich aus der Flüchtigkeit dieses Metalls bei einer nur wenig über seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur.[1]

Eine Entscheidung zwischen den beiden unter A und B genannten Möglichkeiten konnte ich zurzeit nicht herbeiführen. Ein Versuch, ein mangannebelhaltiges Glas dadurch zu erhalten, daß gewöhnliches, farbloses Glas über metallischem Mangan geschmolzen wurde, ergab kein deutliches Resultat, trotzdem sich Mangan über dem Glase an den Wandungen des Tiegels in Gestalt von stecknadelkopfgroßen Tröpfchen aus dem Dampfzustande kondensiert hatte.

[1] Über die Flüchtigkeit des Mangans bei Temperaturen wenig über seinem Schmelzpunkt finden sich in der Literatur widersprechende Angaben. P. Jordan (*Comp. rend.* **86** [1878], 1374), Richard Lorenz und Fr. Heusler (*Z. anorg. Chem.* **3** [1893], 225) sowie E. Tiede und F. Birnbräuer (*Z. anorg. Chem.* **87** [1914], 152) haben diese Flüchtigkeit beobachtet, während G. Hindrichs (*Z. anorg. Chem.* **59** [1908], 438) sowie E. A. Wraight (*Metallurgie* **6** [1909], 394) dieselbe nicht fanden. Aus den Arbeiten von Lorenz und Heusler geht jedoch hervor, daß man Flüchtigkeit des Mangans nur in einer reduzierenden Atmosphäre bzw. bei Abwesenheit von Sauerstoff beobachten kann (CO, N_2, H_2). Selbst in Kohlendioxyd erscheint das Mangan nicht flüchtig, so lange es durch dieses Gas oxydiert wird. Hieraus erklärt sich, weshalb Wraight und Hindrichs die Flüchtigkeit des Mangans übersehen mußten. Wraight erhitzte Ferromangan in einem großen offenen Graphittiegel und beobachtete dabei die Bildung einer Schlacke. Letzteres ist ein Beweis, daß bei diesem Versuche der Sauerstoff nicht genügend ausgeschlossen war. Hindrichs teilt von seinen Versuchen mit: „Die Reguli waren an der Oberfläche schwach braun gefärbt, infolge geringer Oxydation des Mangans. Eine Verflüchtigung des Mangans dicht über seinem Schmelzpunkte habe ich nicht beobachten können." — Da das Mangan bei den Versuchen von Hindrichs, wie er selbst angibt, beim Schmelzen oxydiert wurde, so konnte er, wie aus der Arbeit von Lorenz und Heusler klar hervorgeht, die Flüchtigkeit des Mangans auch nicht beobachten. Die Angaben von Hindrichs befinden sich also mit denen von Lorenz und Heusler durchaus nicht im Widerspruch. Tiede und Birnbräuer haben endlich gezeigt, daß das Metall schon bei Rotglut merklich flüchtig ist und der Punkt beginnender Verdampfung im Hochvakuum bereits bei zirka 500° liegt. Es ist selbstverständlich, daß bei diesen Versuchen das Vakuum nicht nur die Rolle der Druckverminderung spielt, sondern auch diejenige der Verhinderung von Oxydation durch Luftsauerstoff.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität und des Physikalischen Vereins.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1915.

Über die Art des Fließens kristallinischer Körper.

Von G. Tammann.

Aus den Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.
Mathematisch-physikalische Klasse. 1915.

Mit 2 Figuren im Text.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 13. Februar 1915.)

Man hat gesucht, das Fließen kristallinischer Körper bei hinreichender Beanspruchung auf ein partielles Schmelzen zurückzuführen. Um diese Hypothese zu stützen, hat man auf verschiedenen Wegen zu beweisen gesucht, daß beim Pressen eines kristallinischen Stoffes unter einem nicht dicht schließenden Kolben das Schmelzen des Stoffes bei sehr viel kleineren Drucken stattfindet, als wenn der Stoff im Zylinder mit dicht schließendem Kolben gepreßt wird.

Obwohl diese Versuche zu nachweislich verfehlten Resultaten geführt haben und das Experiment dieselben ebenfalls als nicht zutreffend gekennzeichnet hat, ferner auch eine Theorie existiert, welche das Fließen kristallinischer Körper nebst den durch das Fließen bewirkten Eigenschaftsänderungen in befriedigender Weise deutet, wird doch immer wieder auf die Annahme eines partiellen Schmelzens beim Fließen kristallinischer Stoffe zurückgegriffen und es werden nachweisbar unrichtige Schlüsse als sicher begründete Wahrheiten ferner stehenden Kreisen vorgetragen und zur Deutung petrographischer Fragen herangezogen.

Vor allem sind die theoretischen Unterlagen, auf die sich die Behauptung eines partiellen Schmelzens beim Fließen kristallinischer Stoffe stützt, näher zu prüfen. Auf drei verschiedenen Wegen hat man zu zeigen gesucht, daß die Stoffe bei kleineren Drucken schmelzen, wenn während der Kompression die Schmelze Gelegenheit findet sich vom kristallinischen Stoff zu trennen, als wenn diese Gelegenheit nicht vorhanden ist.

1. Poynting[1] führte zu diesem Zweck einen isothermen

[1] *Phil. Mag.* [5] **12** (1881), 32.

Kreisprozeß aus. Er preßt zuerst den Stoff unter undichtem Stempel und nimmt an, daß hierbei unter dem Drucke P die Masseneinheit schmilzt, der Kolben sich um das Volumen des kristallinischen Stoffes v'' senkt. Darauf wird die Schmelze unter dicht schließendem Kolben bei dem Druck p kristallisiert, wobei Hebung oder Senkung des Kolbens eintritt, je nachdem die Volumendifferenz des Stoffes in beiden Zuständen $v''_p - v'_p$ positiv oder negativ ist.

Es soll dann gelten:

$$1) \qquad -Pv''_P + (v''_p - v'_p)p = 0 \quad \text{oder} \quad P = \frac{v''_p - v'_p}{v''_P} \cdot p .$$

Es sollten also die unter Volumenverkleinerung schmelzenden Stoffe bei ihrer Kompression unter undichtem Kolben unter erheblich kleineren positiven Drucken schmelzen, als wenn der Kolben dicht schließt, und die unter Volumenvergrößerung schmelzenden Stoffe sollten bei ihrer Kompression unter einem undichten Kolben bei negativen Drucken schmelzen. Der zweite Teil des Resultates ist unverständlich, und bedürfte noch einer Erläuterung.

Es ist gar nicht einzusehen, warum die Stoffe ein so ausgesprochenes Gefühl für die Undichtigkeit der sie umschließenden Hülle haben sollten, und man wird vermuten, daß ein Fehler in jener Deduktion steckt.

Den zweiten Hauptsatz in der Form: die Summe der Arbeiten bei einem isothermen Kreisprozeß ist gleich Null, darf man nur auf reversibele Kreisprozesse anwenden. Es müßte also bei der Temperatur T^0 der kristallinische Stoff mit einer Schmelze sowohl beim Druck p als auch bei dem erheblich kleineren Druck P im Gleichgewicht sein, und diese Gleichgewichte würden nur durch eine Eigenschaft der Hülle, den Grad ihrer Durchlässigkeit oder Undurchlässigkeit, bestimmt. Da aber gerade diese Unwahrscheinlichkeit behauptet wird, so müssen wir dem Fehler, der in einer völligen Verkennung des zweiten Hauptsatzes liegt, näher nachgehen.

Carnot hat behauptet, daß bei seinem Kreisprozeß der Wirkungsgrad desselben, $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$, wo Q_1 die vom Erwärmer abgegebene und Q_2 die vom Kühler aufgenommene Wärme bezeichnet, ein fest bestimmter ist, und Clausius hat gezeigt, daß der Wirkungsgrad des Carnotschen Kreisprozesses auch durch den Quotienten $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ wo T_1 die absolute Temperatur des Er-

wärmers und T_2 die des Kühlers bedeuten, bestimmt wird. Hieraus folgt die Gleichung

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Nach dem ersten Hauptsatz gilt für die beim Kreisprozeß gewonnene Arbeit A: $Q_1 - Q_2 = A$. Da beide Sätze auch für kompliziertere reversibele Kreisprozesse gelten, so wird für einen solchen isothermen Kreisprozeß für die Summe der Arbeiten $\Sigma A = 0$ gelten.

Man darf also nur dann den zweiten Hauptsatz in der Form: $\Sigma A = 0$, auf isotherme Prozesse anwenden, wenn der Wirkungsgrad jedes Teilprozesses ein fest bestimmter ist. Dieser Bedingung genügt aber jener isotherme, irreversibele Kreisprozeß nicht, der Wirkungsgrad des Prozesses, der die Arbeit $P v''_P$ gibt, ist ebenso unbestimmt, wie es der Grad der Undichtigkeit der betreffenden Hülle ist.

Die Aufstellung der Gleichung 1) hat einen analogen Sinn, wie die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf Dampfmaschinen mit undichtem Kolben.

Der fehlerhaften Anwendung des zweiten Hauptsatzes entspricht das unglaubliche Resultat: eine den Stoffen eigentümliche Eigenschaft, wie ihr Schmelzdruck, sollte von einer zufälligen Eigentümlichkeit der den Stoff umgebenden Hüllen abhängen.

2. Auf einem anderen Wege suchte Ostwald[1] zu demselben Resultat zu gelangen.

Ostwald stützt sich auf ein Theorem von Schiller[2], daß durch einen äußeren Druck auf eine Flüssigkeit ihr Dampfdruck erhöht wird. Übt ein in der Flüssigkeit unlösliches Gas auf die Flüssigkeit den Druck p aus, so würde für den Dampfdruck der Flüssigkeit gelten:

$$\pi_p = \pi_{p=0} \frac{v}{v - v'},$$

wo v das spezifische Volumen des Dampfes und v' das der Flüssigkeit bedeuten.

Ostwald zeichnet auf der π-T-Ebene die Dampfdruckkurven des flüssigen und kristallinischen Stoffes für verschiedene äußere Drucke und findet, daß sich die Dampfdruckkurven der unterkühlten Flüssigkeit des Druckes p_1 und die des kristallinischen

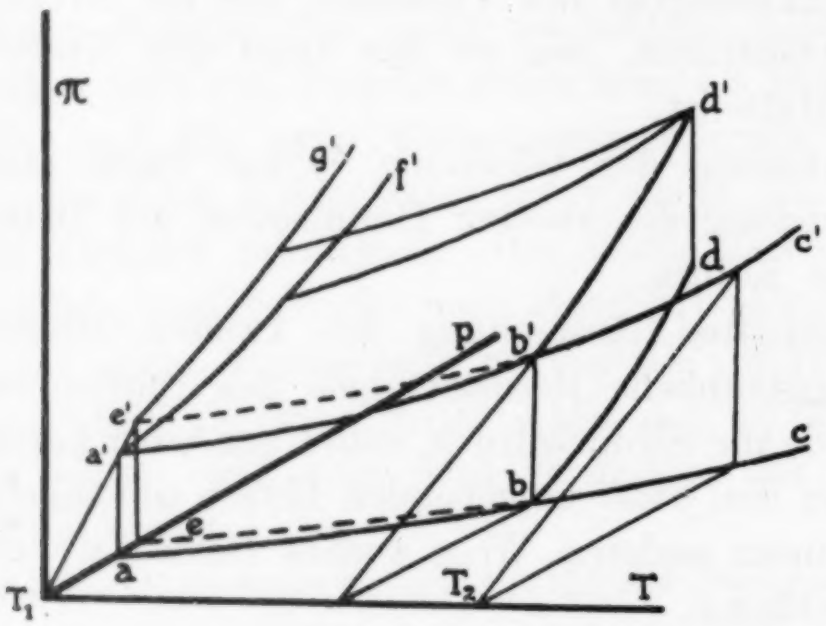
[1] Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* II, 2 (1902), S. 374.

[2] N. Schiller, *Wied. Ann.* **53** (1894), S. 396.

Stoffes des Druckes p_2 bei einer Temperatur T schneiden. Hieraus schließt er, daß unter diesen Bedingungen beide Phasen mit einander im Gleichgewicht sind, und daß zwischen den Drucken p_1 und p_2 eine bestimmte Beziehung besteht.

Um über diese Behauptung ein Urteil zu gewinnen, denken wir uns den Dampfdruck π in Abhängigkeit vom äußeren Druck p und der Temperatur T für die 3 Phasen: Dampf, Flüssigkeit und Kristall als Flächen im Koordinatensystem π, p und T dargestellt.

Für die π-Fläche des Dampfes gilt $\pi = p$. Wird $p > \pi$, so ist π nicht mehr meßbar, man darf aber diesen virtuellen Dampfdruck als Funktion von p und T betrachten. Jede der 3 Phasen hat eine



Figur 1.

π-Fläche (Fig. 1). Die Fläche des Dampfes, $T_1 e' c' T_2$ ist eine Ebene, welche die pT-Ebene in der T-Achse unter dem Winkel von 45^0 schneidet. Die π-Ebene des Dampfes schneidet die der Flüssigkeit $c' b' e' g'$ in der Raumkurve $e' b' c'$ und die π-Fläche des Kristalls $d' b' a' f'$ in der Raumkurve $b' a'$. Die Flächen der Flüssigkeit und des Kristalls schneiden sich in der Raumkurve $b' d'$. Die Projektionen dieser Raumkurven auf die p-T-Ebene sind die bekannten Gleichgewichtskurven, ebc die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit, ab die des Kristalls und bd die des Kristalls und seiner Schmelze.

Legt man sich nun die Frage vor, ob bei einer bestimmten Temperatur die virtuellen Dampfdrucke des Kristalls π'' und seiner Schmelze π' einander gleich sein können, so sieht man, daß für eine unendliche Reihe von Drucken p_1 sich eine ebensolche Reihe von p_2-Werten findet, für welche die Beziehung $\pi' = \pi''$

zutrifft. Eine Gerade parallel der p-Achse trifft im allgemeinen sowohl die π-Fläche des Kristalls als auch die der unterkühlten Flüssigkeit. Aber die Projektionen dieser Punkte auf die πT-Ebene besetzen nicht eine Kurve, sondern bedecken ein Flächenstück. Eine eindeutige Beziehung zwischen π und T für die Bedingung $\pi' = \pi''$ existiert also nur für die Punkte der Schnittkurve der π-Flächen des Kristalls und seiner Schmelze; OSTWALD ist dadurch, daß er nur die Projektionen einiger Schnitte senkrecht zur p-Achse auf die π-T-Ebene betrachtete, und die Bedingungen der Erfüllung des Gleichgewichts verkannte, zu seinem Resultat gelangt.

3. Neuerdings hat P. NIGGLI[1] die Frage nach dem Gleichgewicht gepreßter kristallinischer Stoffe und ihrer weniger gepreßten Schmelzen mit Hilfe des thermodynamischen Potentials zu lösen gesucht. Er setzt die auf die Masseneinheit bezogenen Potentiale des kristallinischen Stoffes unter dem Druck P und seiner Schmelze unter dem Druck p einander gleich:

$$\mu''_P = \mu'_p ,$$

differenziert darauf die eine Seite der Gleichung nach P und T und die andere nach p und T:

$$\frac{\partial \mu''_P}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu''_P}{\partial P} dP = \frac{\partial \mu'_p}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu'_p}{\partial p} dp .$$

Hieraus ergibt sich für konstante Temperatur, $dT = 0$, da

$$\frac{\partial \mu''_P}{\partial P} = v''_P \quad \text{und} \quad \frac{\partial \mu'_p}{\partial p} = v'_p$$

sind,

$$\frac{dP}{dp} = \frac{v'_p}{v''_P} .$$

Hieraus würde folgen:

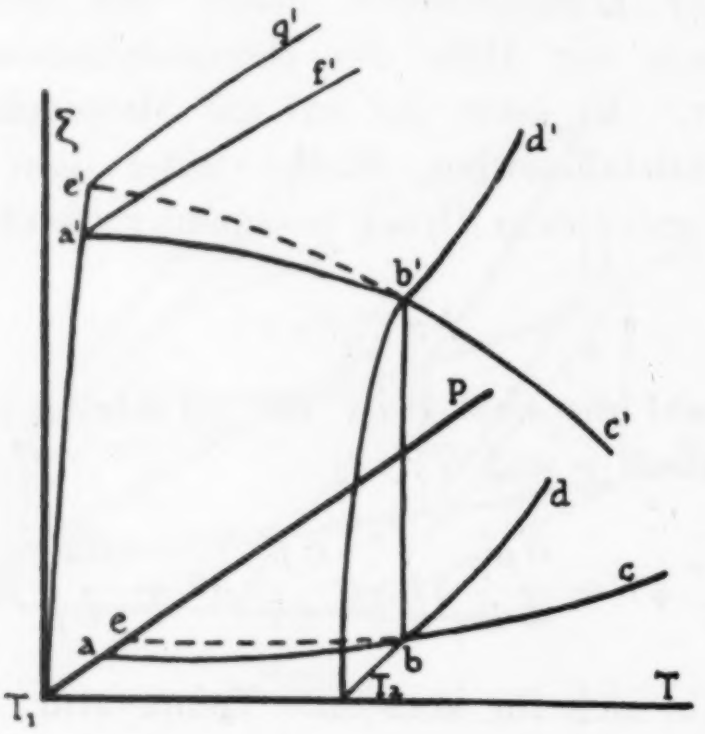
$$\frac{P}{p} = \frac{v'_p}{v''_P} \quad \text{oder} \quad p - P = \frac{v''_P - v'_p}{v''_P} p .$$

Nach NIGGLI soll also der Wert POYNTINGS für P für die Differenz $P - p$ gelten.

---

[1] P. NIGGLI, *Z. anorg. Chem.* **91** (1915), 107.

In Fig. 2 ist μ^1 für die drei Aggregatzustände als Funktion von p und T dargestellt. Die drei μ-Flächen schneiden sich in drei Kurven $a'b'$, $b'c'$ und $b'd'$, deren Projektionen auf die p-T-Ebene die drei Gleichgewichtskurven: die Dampfdruckkurve des Kristalls, ab; die Dampfdruckkurve der Schmelze, bc; und die Schmelzkurve, bd, sind. In den Punkten dieser drei Kurven sind je zwei Phasen miteinander im Gleichgewicht und ihre Potentiale sind einander gleich. Nun darf man aber diesen Satz nicht umkehren, und behaupten, daß wenn in zwei verschiedenen Zustandspunkten die Potentiale einander gleich sind, die beiden Phasen miteinander im Gleichgewicht sein werden. Bei ein und derselben Temperatur gibt es für einen Kristall und seine unterkühlte Schmelze eine



Figur 2.

unendliche Reihe von je zwei Zustandspunkten, deren Potentiale einander gleich sind. Eine Ebene senkrecht zur ζ-T-Ebene (Fig.) schneidet die ζ-Fläche des Kristalls und seiner unterkühlten Schmelze in 2 Kurven. Für jeden Punkt der einen Kurve gibt es einen ihr koordinierten Punkt der zweiten Kurve, welcher der Bedingung $\mu''_P = \mu'_p$ entspricht. Die Gleichung $\mu''_P = \mu'_p$ sagt also nichts Bestimmtes aus, und durch rechnerische Operationen an ihr wird man naturgemäß auch nicht zu einem bestimmten Resultat gelangen. Will man aber die Behauptung Nigglis aufrecht erhalten, daß die Gleichung: $\mu''_P = \mu_p$ den Gleichgewichtszustand charakterisiert, so müßte auch die Phasenregel geändert werden,

[1] μ ist gleich der auf die Masseneinheit bezogenen Funktion ζ.

da dann eine Änderung des Druckes nicht einem, sondern zwei Freiheitsgraden des Systems entsprechen würde.

Analoges läßt sich auch zur Behandlung des Einflusses einer Pressung des Bodenkörpers, der mit seiner Lösung im Gleichgewicht sein soll, sagen. Diese Frage ist von J. Niggli in derselben Weise behandelt worden, wie die Frage nach dem Gleichgewicht eines gepreßten Kristalls mit seiner Schmelze.

Wir haben gesehen, daß die verschiedenen Formeln, welche auf verschiedenen Wegen abgeleitet wurden, um den Einfluß der Pressung eines Kristalls auf sein Gleichgewicht mit seiner Schmelze darzustellen, sich nicht halten lassen, weil bei ihrer Ableitung die Gleichgewichtsbedingungen verkannt wurden.

4. J. W. Gibbs[1] und E. Riecke[2] haben diese Frage in sachgemäßer Weise und richtiger Fragestellung behandelt. In dem sie sich die Frage stellten: wie werden p und T für das Gleichgewicht eines Kristalls mit seiner Schmelze durch einen auf den Kristall ausgeübten Zwang beeinflußt? Der Gang ihrer Ableitungen ist in der Kürze folgender.

Aus einem Kristall sei in bekannter Orientierung ein Prisma von 1 qcm Querschnitt und dem Volumen der Masseneinheit geschnitten. Dieses Prisma wird in seine Schmelze bei der Gleichgewichtstemperatur T und dem Gleichgewichtsdruck p gebracht, und an den Enden des Prismas wird ein Druck oder Zug von X kg/qcm ausgeübt, der parallel der Achse des Prismas wirkt. Es fragt sich, ob und in welcher Weise durch diese Kraft die Bedingungen des Gleichgewichts p und T verändert werden? Damit nach Anbringung der Kraft X zwischen dem Kristallprisma und seiner Schmelze wiederum Gleichgewicht besteht, müssen die Änderungen des thermodynamischen Potentials μ oder der ζ-Funktion des Kristalls und seiner Schmelze dieselben sein.

Diese Änderungen sind:

$$d\zeta'' = -\eta'' dT + v'' dp + X dx$$

und

$$d\zeta' = -\eta' dT + v' dp .$$

η'' und η' bedeuten die spezifischen Entropien und v'' und v' die spezifischen Volumen des Kristalls und seiner Schmelze, und dx ist die Längenänderung des Kristallprismas verursacht durch die Kraft X.

---

[1] J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, S. 236.

[2] E. Riecke, *Wied. Ann.* **54** (1895), 726.

Für das Gleichgewicht des gezwängten Prismas mit seiner Schmelze gilt also:

$$-(\eta' - \eta'')\,dT + (v' - v'')\,dp - X\,dx = 0\,.$$

Die Arbeit $X\,dx$, die Vergrößerung der potentiellen Energie des Kristallprismas, ist immer positiv; denn bei der Wirkung des Zuges $+X$ ist $dx+$ und bei der Wirkung des Druckes $-X$ ist $dx-$.

Es wird also durch Anlegen der Kraft X die Gleichgewichtstemperatur erniedrigt werden, so lange $\eta' > \eta''$ ist, und der Gleichgewichtsdruck wird erhöht werden, so lange $v' > v''$ ist.

Bei konstantem Druck ist der Einfluß auf die Gleichgewichtstemperatur und bei konstanter Temperatur ist der Einfluß auf den Gleichgewichtsdruck

$$dT = -\frac{X\,dx}{\eta' - \eta''} \quad \text{und} \quad dp = \frac{X\,dx}{v' - v''}\,.$$

Im Punkte der Gleichgewichtskurve, in dem $v' - v''$ durch den Nullwert geht, springt dp von $+\infty$ nach $-\infty$, dT hat aber hier einen bestimmten endlichen Wert. Ebenso verhält sich dT im Punkte, für den $\eta' - \eta'' = 0$ wird, aber dp hat hier einen endlichen bestimmten Wert.

Wenn sich also zwei Kristalle derselben Größe in Berührung mit ihrer Schmelze befinden und der ungezwängte Kristall mit der Schmelze im Gleichgewicht ist, so wird der gezwängte Kristall mit der größeren potentiellen Energie schmelzen, und was an ihm abschmilzt, wird sich an dem ungezwängten Kristall anlegen; dieser Prozeß wird zu einem Gleichgewicht führen, in dem die potentielle Energie beider Kristalle dieselbe ist, weil sich durch Größenzuwachs die potentielle Energie des ungezwängten Kristalls vergrößert, die des gezwängten aber verkleinert.

Da die Gleichungen nur für Prozesse, bei denen Gleichgewichte geändert werden, gelten, so darf die Kraft X nur bis zur Elastizitätsgrenze X_e des Kristalls gesteigert werden. Bei der Integration der beiden letzten Gleichungen hat man das zu berücksichtigen. Führt man diese aus, und setzt

$$\eta' - \eta'' = \frac{R}{T}\,,$$

wo R_p die Schmelzwärme gemessen in kg/cm bedeutet, so erhält man:

$$\Delta T = \frac{T}{R_p}\int_{X=0}^{X_e} X\,dx \quad \text{und} \quad \Delta p = \frac{1}{v' - v''}\int_{X=0}^{X_e} X\,dx\,.$$

Bei der Auswertung des Integrals ist zu berücksichtigen, daß $x = \alpha X$, also

$$\int X dx = \frac{\alpha}{2} X^2$$

wo α gleich ist der Längenänderung des Kristallprismas bei der Wirkung eines Zuges oder Druckes von 1 kg pro 1 qcm, wenn das Prisma 1 qcm Querschnitt hat und sein Volumen gleich dem des spezifischen Volumens des Kristalls ist.

Bestimmungen von α und X_ε bei der Temperatur des Schmelzpunktes liegen für keinen Stoff vor. Man darf aber schätzungsweise annehmen, daß X_ε in der Regel zwischen den Grenzen 10 bis 100 kg pro qcm und α zwischen den Grenzen 0.0001 bis 0.00001 liegt.

Wenn $T = 300$, $r_p = 30$ cal, R_p also 1200 kg/cm beträgt, würden sich für ΔT Werte von -0.00012^0 bis -0.12^0 ergeben. Für Δp würden, wenn $v' - v'' = 0.05$ ccm pro 1 g ist, Werte von 0,02 bis 20 kg pro qcm folgen.

Der Einfluß von Druck- und Zugkräften auf Kristalle, die mit ihrer Schmelze im Gleichgewicht sind, beeinflußt also die Gleichgewichtstemperatur und den Gleichgewichtsdruck so wenig, daß, auch wenn diese Kräfte bis zur Elastizitätsgrenze der Kristalle gesteigert werden, dieser Einfluß die Fehler der Bestimmung von p und T für den Gleichgewichtszustand nur in seltenen Fällen übertrifft.

Dieses Resultat wird auch durch die Erfahrung bestätigt.[1] Bringt man Eis unter einen nicht dicht schließenden Kolben und übt auf diesen mittelst eines Hebels einen Druck aus, so beginnt das Ausfließen des Eises bei einem ganz unbestimmten Druck, der in hohem Maße vom Querschnitt der Ausflußöffnung abhängt. Eine plötzliche Senkung des Kolbens unter Ausfluß der ganzen unter dem Kolben vorhandenen Eismenge tritt erst ein, wenn der der Temperatur T entsprechende Gleichgewichtsdruck p erreicht wird. Hierbei schmilzt offenbar das Eis und das ausgeflossene Wasser kristallisiert dann unter dem Druck $p = 1$ kg/cm^2. Zu erwarten ist, daß das Schmelzen des gezwängten Eises unter dem undichten Kolben bei einem etwas kleineren Druck als dem Gleichgewichtsdruck p eintreten wird, aber dieser Unterschied liegt wie die Schätzung dieser Differenz lehrt, innerhalb der Versuchsfehler. Bei meinen

[1] *Ann. d. Physik* **7** (1902), 209, u. „Kristallisieren u. Schmelzen" 167—181.

Versuchen zwischen 600—2100 kg/cm² unterschied sich der Druck, bei dem ein sturzartiger Niedergang des undichten Kolbens gefunden wurde, um 48 kg/cm² im Mittel von dem Gleichgewichtsdruck des Eises mit Wasser. Der Einfluß, den die Zwängung der Eiskristalle bis zu ihrer Elastizitätsgrenze auf den Gleichgewichtsdruck ausübt, ist jedenfalls kleiner als der Fehler der Bestimmungen des Drucks, bei dem unter undichtem Kolben das Schmelzen des Eises eintritt.

Das Fließen kristallinischer Konglomerate ist übrigens mikroskopisch bis ins einzelne verfolgt worden. Es hat sich ergeben, daß durch Bildung von Gleitflächen die Kristalle in kleine Polyeder oder dünne Lamellen geteilt werden, die sich beim Fließen gegen einander verschieben. Die Gleitflächenbildung ist die Ursache der Plastizität der kristallinischen Stoffe. Mit dieser Erkenntnis ist die Hypothese partiellen Schmelzens beim Fließen kristallinischer Stoffe, die auch vom Standpunkt der Gleichgewichtslehre sich nicht halten läßt, überflüssig geworden.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. März 1915.

Die Kompressibilität von Eis.[1] [2]

Von Theodore W. Richards und Clarence L. Speyers.

Diese Untersuchung ist im Laufe des Jahres 1909 ausgeführt worden, und ein vorläufiger Bericht, der nur Ergebnisse ohne die Einzelheiten enthält, wurde 1910 im Jahrbuch der Carnegie Institution of Washington veröffentlicht.[3] Im Hinblick auf die Tatsache, daß die Kompressibilität des Eises von vielen Gesichtspunkten aus eine Eigenschaft von großem Interesse ist und weil keine andere experimentelle Bestimmung dieser Konstanten ausgeführt zu sein scheint, dürfte eine nähere Besprechung der Daten und Ergebnisse sich als nützlich erweisen.

Die experimentellen Einzelheiten sind bereits so sorgfältig in früheren Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium von Harvard College beschrieben worden, daß weitere Erörterungen darüber vielleicht nicht nötig sind. Natürlich war es erforderlich, bei einer so weit unter 0^0 liegenden konstanten Temperatur zu arbeiten, daß das Eis unter dem Druck nicht schmolz. Diese Temperatur (-7.03^0) erhielt man aufrecht, indem man den Kompressionsapparat in Eis packte, das in einer verdünnten Lösung von Kochsalz schwamm, in die man von Zeit zu Zeit, wenn das Eis wegschmolz, eine konzentriertere Lösung einrührte. Das Piezometer aus Glas wurde zuerst ganz mit Quecksilber gefüllt und sorgfältig gemessenen, allmählich zunehmenden Drucken unterworfen; dann wurde es zum Teil mit Eis gefüllt, das natürlich ein gleiches Quecksilbervolumen ersetzte und wieder quantitativer Kompression unterworfen. Die Bestimmung des Volumens führte man aus, indem man das Quecksilber mit einem sehr fein angespitzten Platindraht in einem Kapillarrohr einen Kontakt schließen ließ, wobei die Volumenänderung bestimmt und gemessen wurde durch gewogene Quecksilberkugeln, die durch die Kapillare eintraten. Aus

[1] Diese Arbeit wurde nach dem Tode von Dr. Speyers geschrieben. Die Versuche sind von den beiden Verfassern gemeinschaftlich ausgeführt worden.

[2] Aus *Journ. Amer. Chem. Soc.* **36** (1914), 491, ins Deutsche übertragen von J. Koppel, Berlin.

[3] *Year Book, Carnegie Inst. of Washington* **9** (1910), 221.

den Kurven, die die Beziehungen des zusätzlichen Druckes zum hinzugefügten Quecksilber in den beiden Fällen zeigten, läßt sich der Unterschied zwischen Zusammendrückbarkeit des Quecksilbers und des Eises sehr leicht berechnen. Die Zusammendrückbarkeit des Apparates, die sich in beiden Reihen in gleicher Weise geltend macht, fällt aus dem Ergebnis völlig heraus.

Die Form des Piezometers war im wesentlichen so, wie sie die Zeichnung einer früheren Arbeit zeigt.[1] In der Kapillare kam über dem Quecksilber verdünnter Alkohol an Stelle des gebräuchlichen Wassers zur Anwendung. Man fand, daß bei diesem Apparat bei zwei aufeinander folgenden und voneinander unabhängigen Versuchen mit Quecksilber allein eine Änderung des Druckes von 398 Megabar[2] 0.365 g Quecksilber entsprach, während 416.5 Megabar 0.389 g Quecksilber entsprachen. Demnach entsprechen im Mittel 400 Megabar 0.370 g Quecksilberzusatz. Diese bei -7.03^0 ausgeführten Bestimmungen wurden durch zwei Messungen bei höheren Temperaturen bestätigt. Die entsprechenden Werte für 0^0 und 20^0 waren 0.378 und 0.398. Indem man diese Werte extrapoliert, erhält man ungefähr dasselbe Resultat (0.373) wie das oben angegebene Mittel, so daß (wenn man jede Bestimmung mit dem gleichen Gewichte belegt) 0.371 einigermaßen sicher als Quecksilberkonstante des Apparates angenommen werden kann. Das Manometer war sehr sorgfältig an einem absoluten Standard-Instrument geprüft worden.

In den so geeichten Apparar brachte man Eis auf zwei Wegen hinein. Zuerst erzeugte man den festen Körper als hohlen anhaftenden Zylinder im Innern des Piezometers, nachdem dies mit reinem, gekochtem luftfreien Wasser gefüllt und in eine schwache Gefriermischung gebracht worden war. Wenn ungefähr die Hälfte des Wassers gefroren war, ließ man den Rest auslaufen und bestimmte durch sorgfältige Wägung die Menge des Eises, das am Rohr festsaß; diese Menge betrug 14.779 g (im Vakuum). Während der Apparat sich noch in der Kältemischung befand, wurde er mit kaltem Quecksilber gefüllt und dann setzte man den Stopfen ein

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34** (1912), 975.

[2] Megabar ist die „Atmosphäre" des c. g. s.-Systemes, nämlich der Druck von 100000 Dynen auf 1 qcm. Siehe *Journ. Amer. Chem. Soc.* **26** (1904), 4081. Diese Druckeinheit ist neuerdings vom Blue Hill Observatory angenommen worden.

mit allen notwendigen Vorsichtsmaßregeln, die so oft in früheren Mitteilungen beschrieben worden sind. Er wurde dann bei -7.03^0 der quantitativen Zusammendrückung unterworfen und die für eine Zunahme des Druckes um 400 Megabar erforderliche Menge Quecksilber (zwischen 100 und 500 wie vorher) ergab sich zu 1.079 g oder 0.708 mehr, als wenn Quecksilber allein im Apparate gewesen wäre.

Alles dies erfolgte bei warmem Wetter im Juni 1909. Aus Furcht, daß das Anhaften des Eisringes am Glaspiezometer die genaue Bestimmung der Zusammendrückbarkeit stören könnte, schien es sehr wünschenswert, daß auch ein freier Zylinder von Eis in demselben Apparat gepreßt würde, aber bei dem warmen Wetter war dies nicht leicht ausführbar wegen des Schmelzens des Eises beim Wägen und Überführen. Im folgenden Dezember jedoch wurde das bestätigende Experiment in einem sehr kalten Raum ausgeführt. Ein Eiszylinder von 9.475 g im luftleeren Raum wurde in demselben Glaspiezometer in der üblichen Weise zusammengedrückt, und die ganze Menge Quecksilber, die man für 400 Megabar zufügte, ergab sich zu 0.815 g. Zieht man diejenige Menge ab, wenn Quecksilber allein im Gefäß ist, so erhält man 0.444 als Unterschied zwischen den beiden Fällen in zugefügten Quecksilbermengen in diesem Druckgebiet. Aus dem Versuch vom Juni würden wir schließen, daß die Einführung von 10 g Eis in das Gefäß einen Zusatz von 0.479 g Quecksilber erfordern würde, während der Versuch vom Dezember einer Quecksilbermenge von 0.470 für 10 g Eis entspricht. Offenbar stimmten die beiden Messungen im wesentlichen überein, und aus ihrem Mittelwert läßt sich die Zusammendrückbarkeit des Eises leicht berechnen durch Einsetzung der Werte in die früher oft erwähnte Gleichung[1]:



Fig. 1.

$$\beta_{100-500} = \frac{0.474 \times 0.918}{13.64^2 \times 10 \times 400} + 0.0000398 = 0.0000120\,.$$

[1] L. c. S. 980. Siehe auch STÄHLER, Arbeitsmethoden **3** (1912), 246—261. Der Wert 0.00000398 ist die Zusammendrückbarkeit vom Quecksilber in diesem Gebiet, berechnet aus BRIDGMANS Ergebnissen und einigen bisher nicht veröffentlichten Daten von RICHARDS und SHIPLEY. Die vorläufige Annahme dieses Wertes ist der Grund dafür, daß die Zahlen für Eis in dieser Arbeit etwas größer sind als in der vorhergehenden Mitteilung.

[2] Dichte des Quecksilbers unter 500 Megabar Druck bei -7^0.

Die Abweichung der einzelnen Werte vom Mittel ist geringer als 1%; dies Ergebnis ist so gut, wie man es erwarten konnte, wenn man die Schwierigkeit der Aufgabe berücksichtigt.

Es muß auch die Tatsache beachtet werden, daß die nach den Beobachtungen gezeichnete Isotherme nur geringe Krümmung zeigt, woraus hervorgeht, daß die Änderung in der Zusammendrückbarkeit des Eises mit zunehmendem Druck nicht groß ist. Die mittlere Zusammendrückbarkeit zwischen 300 und 500 ist wahrscheinlich nicht mehr als 3% geringer als die zwischen 100 und 300 Megabar. So erforderte beim ersten Versuch die Änderung des Druckes von 85—306 Megabar einen Zusatz von 0.5970 g Quecksilber, während bei weiterer Steigerung des Druckes auf 500 Megabar beinahe die proportionale Menge von 0.5140 g erforderlich waren.

Die Zusammendrückbarkeit von Eis, 0.0000120, die man bei -7.03^0 fand, scheint, wie bereits gesagt ist, der einzige Wert für diese Konstante zu sein, die jemals bisher durch den direkten Versuch bestimmt worden ist. Er beträgt ungefähr $^1/_4$ von der direkten Zusammendrückbarkeit des Wassers bei benachbarten Temperaturen, etwa fünfmal so viel wie die Kompressibilität des Glases und etwas weniger als die des metallischen Natriums. Bridgman berechnete in seiner wichtigen und interessanten Untersuchung über die verschiedenen Formen des Eises durch eine etwas verwickelte thermodynamische Behandlung die Zusammendrückbarkeit des gewöhnlichen Eises (Eis I) bei 0^0 zu 0.000036, ein Wert, der dreimal so groß ist wie der bei diesen Versuchen gefundene. Höhere Drucke ergaben niedrigere Werte, aber nicht entsprechend niedrig. Der Verfasser läßt allerdings die Möglichkeit offen, daß die Zahlen nicht sehr zuverlässig sind. Für Eis VI, eine weniger Raum füllende Form, bestimmte er die Zusammendrückbarkeit bei Drucken oberhalb 6500 Atmosphären und oberhalb 0^0 und fand, daß sie von 0.0000055 bis 0.0000037 schwankte.[1] Diese Werte scheinen mit der hier beschriebenen Untersuchung viel besser in Einklang zu sein, als das Ergebnis der Berechnung, weil man vermuten kann, daß Eis VI bei hohen Drucken eine viel geringere Zusammendrückbarkeit besitzt als Eis I. Möglicherweise hat die Zusammendrückbarkeit von gewöhnlichem Eis einen außergewöhnlich

---

[1] Bridgman, *Proc. Am. Acad.* **47** (1912), 536; eine spätere Berechnung ergibt 0.000045; Bridgman, *ebenda* **48** (1912), 362.

hohen Temperaturkoeffizienten, der zum Teil diese Abweichung erklären kann.[1]

Es ist zu bemerken, daß BRIDGMANS Arbeitsweise zwar außerordentlich geeignet ist für Versuche unter sehr hohen Drucken und daß sie in der Tat auf diesem Gebiete epochemachend ist; dagegen ist sie nicht besonders geeignet für genaue Untersuchungen unter verhältnismäßig geringen Drucken, wie sie hier betrachtet wurden. Im Hinblick darauf, daß Arbeiten, die der vorliegenden Untersuchung sehr ähnlich sind und bei anderen festen Stoffen im chemischen Laboratorium von Harvard College Ergebnisse geliefert haben, welche ungewöhnlich gut mit den anderen zufriedenstellenden Arbeiten über Zusammendrückbarkeit übereinstimmen, auch wenn man den modernen Wert der Zusammendrückbarkeit vom Quecksilber berücksichtigt, sowie im Hinblick auf die Tatsache, daß unsere Arbeit über Flüssigkeiten mit der von BRIDGMAN übereinstimmt, soweit sie vergleichbar sind, kommt man notwendigerweise zu dem Schluß, daß die Zusammendrückbarkeit des Eises wirklich so niedrig ist, wie hier gefunden wurde. Bei dieser Gelegenheit mag noch festgestellt werden, daß die scheinbar großen Abweichungen zwischen einigen unserer Zahlen bei Flüssigkeiten und den besten Arbeiten anderer Forscher, die BRIDGMAN vermutet, in Wirklichkeit nicht vorhanden sind. Als er den Vergleich anstellte, übersah er, daß unsere Zahlen alle für 100—500 Atmosphäsen angegeben sind, und deswegen nicht unmittelbar mit den Daten von anderen im ganzen Gebiet zwischen Atmosphärendruck und 500 Atmosphären verglichen werden können.

---

[1] BRIDGMANS Berechnung der Zusammendrückbarkeit von gewöhnlichem Eis findet sich in *Proc. Am. Acad.* **47** (1912), 473. Als nach Absendung dieser Arbeit zum Druck seine Aufmerksamkeit auf den Inhalt gerichtet wurde, konnte er die obige Voraussage bestätigen, daß die Zusammendrückbarkeit des gewöhnlichen Eises wahrscheinlich einen außergewöhnlich hohen Temperaturkoeffizienten besitzt. Mit Hilfe seiner eigenen und anderer Daten hat er berechnet, daß die mittlere Zusammendrückbarkeit von Eis zwischen dem Nullpunkt des Druckes und dem Schmelzdruck sein würde, bei 0^0: 0.000033, bei -5^0: 0.000023, bei -7^0: 0.000021, bei -10^0: 0.000019, bei -15^0: 0.000018. Die Zusammendrückbarkeit bei -7^0 wird noch immer höher gefunden als hier ermittelt ist; die Übereinstimmung ist aber viel besser als mit den von BRIDGMAN veröffentlichten Zahlen. Er stimmt mit mir in der Annahme überein, daß der übrigbleibende Teil des Unterschiedes möglicherweise auf eine beträchtliche Erweichung des Eises gerade vor dem Schmelzpunkt zurückzuführen ist. Diese Frage ist von großem Interesse und wird in diesem Laboratorium weiter experimentell untersucht werden.

Zum Schluß möchten wir der Carnegie Institution of Washington für freigebige Geldunterstützung zur Ausführung dieser Untersuchung unseren Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

Die Zusammendrückbarkeit von Eis zwischen 100 und 500 Megabar ergab sich zu 0.0000120 bei -7.03^0; sie beträgt also nur $^1/_4$ der Zusammendrückbarkeit des Wassers bei benachbarten Temperaturen. Es wurde gefunden, daß sie mit zunehmendem Druck nicht merklich abnimmt. Dies ist wahrscheinlich die erste direkte Bestimmung der Zusammendrückbarkeit des gewöhnlichen Eises, die jemals gemacht worden ist. Der Unterschied zwischen unserer niedrigen Zahl und dem von BRIDGMAN durch indirekte Berechnung gefundenen höheren Wert ist wahrscheinlich wenigstens zum Teil auf einen großen Temperaturkoeffizienten zurückzuführen.

Cambridge, Mass., Wolcott Gibbs Memorial Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1915.

Revision des Atomgewichtes von Cadmium. III. Mitteilung.

Die elektrolytische Bestimmung von Cadmium in Cadmiumchlorid.[1]

Von Gregory Paul Baxter und Miner Louis Hartmann.

Mit 2 Figuren im Text.

In drei kürzlich erschienenen Arbeiten über das Atomgewicht von Cadmium erhielten Hulett und seine Mitarbeiter an der Princeton-Universität übereinstimmende Resultate, die anzeigen, daß das Atomgewicht von Cadmium 112.3 ist. Dieser Wert ist um 0.1 niedriger als der im Chemischen Laboratorium von Harvard vor einigen Jahren erhaltene. Perdue und Hulett[2] fanden durch elektrolytische Bestimmung des Cadmiums mit einer Quecksilberkathode in wasserhaltigem und wasserfreiem Sulfat, sowie durch Bestimmung des Wassers im Sulfathydrat das Atomgewicht des Cadmiums zu 112.30. Laird und Hulett[3] schlugen gleichzeitig Silber und Cadmium elektrolytisch nieder, und zwar dieses an einer Quecksilberkathode. Aus dem Verhältnis der Mengen der beiden abgeschiedenen Metalle berechnen sie das Atomgewicht von Cadmium zu 112.31 (Ag = 107.88). Ganz neuerdings haben Quinn und Hulett[4] durch elektrolytische Abscheidung an einer Quecksilberkathode den Cadmiumgehalt von wasserfreiem Cadmiumchlorid und -bromid ermittelt. In diesem Falle ergab sich das Atomgewicht zu 112.3 (Cl = 35.458, Br = 79.92). Die drei Untersuchungen unterstützen sich demnach wechselseitig in ausgezeichneter Weise.

Andererseits analysierten Baxter und Hines[5] wasserfreies Cadmiumchlorid durch Vergleich mit metallischem Silber und durch Wägung des entstehenden Silberchlorides, wobei sich als Mittelwert für das Atomgewicht für Cadmium 112.417 ergab; etwas

---

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

[2] *Journ. Phys. Chem.* **15** (1911), 1579.

[3] *Trans. Amer. Elekt. Soc.* **22** (1913), 385.

[4] *Journ. Phys. Chem.* **17** (1913), 780.

[5] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27** (1905), 222; *Z. anorg. Chem.* **44**, 158.

später wiederholten Baxter, Hines und Frevert[1] diese Untersuchung an Cadmiumchlorid und fanden 112.418. Sie analysierten auch wasserfreies Cadmiumbromid in ähnlicher Weise und erhielten den identischen Wert 112.417.

Ein derartig ernsthafter Unterschied ist sehr störend, da er auf eine fundamentale Schwierigkeit entweder bei der elektrolytischen Bestimmung des Metalles in einer Quecksilberkathode oder bei der Analyse der Metallhalogenide bei der Silbermethode deutet. Bei der Bestimmung des Cadmiums im Chlorid beläuft sich der Unterschied auf 0.0004 g Metall in jedem Gramm Chlorid, während 1 g Cadmiumchlorid 0.0010 g Silberchlorid weniger geben würde, wenn das Cadmiumchlorid den höheren an Stelle des niedrigeren Wertes hätte. Da bei allen erwähnten Untersuchungen bei jedem Versuch mehrere Gramme Material zur Anwendung kamen, so ist die Unsicherheit augenscheinlich viel größer als irgendein gewöhnlicher Experimentalfehler.

Die „Silbermethode" zur Analyse von Metallhalogeniden ist bereits vielfach längeren kritischen Untersuchungen unterworfen worden, und hat immer Resultate geliefert, die mit den nach durchaus anderen Verfahren erhaltenen Werten in sehr zufriedenstellender Übereinstimmung stehen.[2] Überdies hatten sich bei den Untersuchungen über die Cadmiumhalogenide in diesem Laboratorium keine besonderen Schwierigkeiten ergeben. Die Silberhalogenverbindungen erwiesen sich als frei von eingeschlossenem Material, sowohl nach der direkten Analyse wie durch Vergleich der verbrauchten Silbermenge zum Gewicht des bei jedem Versuch erhaltenen Silberhalogenids. Überdies erwiesen sich die Salze, die durch Schmelzen in einer sauren Atmosphäre wasserfrei gemacht worden waren, nicht als basisch, und die Tatsache, daß Chlorid und Bromid übereinstimmende Ergebnisse lieferten, ließen es unwahrscheinlich erscheinen, daß eins von ihnen beim Schmelzen Feuchtigkeit zurückgehalten hätte. Wir entschieden uns demnach dafür, einen Teil der Untersuchung der Herren von Princeton zu wiederholen, indem wir den Cadmiumgehalt des wasserfreien Chlorides elektrolytisch bestimmten. Keines der anderen Verfahren von Hulett und seinem Mitarbeiter schienen so viel zu versprechen

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **28** (1906), 770; *Z. anorg. Chem.* **49**, 415.

[2] Vgl. Richards und Archibald, *Proc. Amer. Acad.* **38**, 443. Baxter, Thorvaldson und Cobb, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **33** (1911), 319. Baxter und Hoover, *ebenda* **34** (1913), 1657.

wie dieses; denn wie RICHARDS[1] bereits gezeigt hat, neigen wasserhaltige Kristalle dazu, einen Überschuß von eingeschlossenem oder gelöstem Wasser zu enthalten, während es nicht leicht ist, in einem Silbercoulometer Niederschläge zu erhalten, in denen die Menge der Einschlüsse bekannt ist. Keine dieser Schwierigkeiten würde eine Erniedrigung des beobachteten Atomgewichtes von Cadmium hervorrufen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind über Erwarten zufriedenstellend gewesen in bezug auf die Genauigkeit, mit der sie die frühere Untersuchung aus Harvard bestätigen; denn wenn man zu dem von BAXTER, HINES und FREVERT gefundenen Prozentgehalt an Chlor den neuerdings ermittelten Prozentgehalt an Cadmium zufügt, so ergibt die Summe genau 100% innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.

Bei der Analyse von Cadmiumchlorid und -bromid verwandelten QUINN und HULETT gewogene Mengen von wasserfreiem Salz in Sulfat und schieden das Cadmium elektrolytisch in einer Quecksilberkathode ab, die sich in einem amalgamierten Platinbecher befand. Unser Verfahren war einfacher und sicherer, da das Cadmiumchlorid nicht erst in Sulfat verwandelt, sondern direkt elektrolysiert wurde. Der größere Teil des Chlors wird als solches an der Anode frei gemacht, und eine kleine Menge von Perchlorsäure, die sich gebildet hat, bleibt zurück; diese ist für die vollständige Abscheidung des Metalles ein viel geringeres Hindernis als die verhältnismäßig große Menge von Schwefelsäure, die bei der Elektrolyse des Sulfates entsteht. Selbst unter diesen Bedingungen bleiben kleine Mengen von Cadmium unweigerlich in Lösung, aber diese waren leicht zu sammeln und durch Eindampfen und Wägen als Sulfat zu bestimmen.

Überdies war unsere Zelle so von Glas hergestellt, daß sie sowohl die Anode wie die Kathode enthielt, und jeder Angriff der Anode durch freies Chlor lediglich die Überführung des Platins von einem Teil des gewogenen Apparates zu dem anderen Teil bedingte; die Zelle war nahezu vollständig geschlossen, so daß Explosionen von Flüssigkeit während des Trocknens des Amalgames keinen Verlust an Quecksilber bewirken konnten.

Im Gegensatz zu den Erfahrungen von QUINN und HULETT beobachteten wir keine Schwärzung des Quecksilbers oder des

---

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **33** (1911), 888.

Elektrolyten während der Elektrolyse; diese mag durch den Platinbecher, den sie als Kathode benutzten, verursacht worden sein.

Reinigung von Cadmiumchlorid.

Wenngleich es nicht wahrscheinlich schien, daß Salze fremder Metalle im Cadmiummaterial die Ursache der Schwierigkeit bildeten, so verwendeten wir doch viele Arbeit auf die Reinigung des Cadmiums. Überdies wurde der Reinheitsgrad der verschiedenen Präparate sehr sorgfältig durch Photographieren des Funkenspektrums mit Metallelektroden in einem Quarzspektrographen nach Féry, der ein Gebiet von 2100—6000 $\mu\mu$ umfaßte, sorgfältig verfolgt. Am schwierigsten ist aus dem Cadmium das Blei zu entfernen, aber wir konnten zeigen, daß keines unserer Präparate so viel Blei enthielt, um das beobachtete Atomgewicht des Cadmiums dadurch zu beeinflussen, und einige der Materialien waren, soweit wir bestimmen konnten, völlig frei von Blei.

Die spektrographische Methode zur Bestimmung von Verunreinigungen ist natürlich empfindlich. In den meisten Fällen zeigen sich außerordentlich kleine Mengen von Verunreinigungen unzweideutig in der Photographie. Z. B. gab ein von Herrn F. L. Grover in diesem Laboratorium analysiertes Blei, das weniger als 0.004 % Kupfer enthielt, ein Spektrum, in dem die beiden starken Kupferlinien sehr deutlich waren, während in dem Spektrum einer unserer Proben von rohem Cadmium mit 0.2 % Blei die Bleilinie von der Wellenlänge 4058 so deutlich war, wie viele der starken Cadmiumlinien. Keines unserer Materialien konnte möglicherweise auch nur 0.1 dieser Menge, also 0.02 %, enthalten; aber 0.02 % Blei würden das scheinbare Atomgewicht des Cadmiums nur um 0.01 erhöhen. Die Schwierigkeit der Analyse von Materialien, die nur spektroskopische Spuren von Verunreinigungen enthalten, hat uns verhindert, die Grenze der Empfindlichkeit des Verfahrens beim Cadmium und Blei festzustellen; aber diese Angelegenheit wird in diesem Laboratorium vom allgemeinen Gesichtspunkt aus untersucht. Wir haben angenommen, daß vollständiges oder fast vollständiges Verschwinden der Linien der Verunreinigungen im Spektrum ein Anzeichen dafür ist, daß ein ausreichender Reinheitsgrad erzielt wurde.

Die erste Cadmiumprobe, von der wir ausgingen, enthielt nach spektrographischer Bestimmung ungefähr 0.1 % Blei, eine Spur von Kupfer, beträchtliche Mengen Nickel und Spuren von Thallium,

Indium, Calcium. Zink ließ sich im Spektrogramm nicht auffinden, und die folgende Analyse auf feuchtem Wege bestätigte den überraschenden Schluß, daß kein Zink vorhanden war. Die Reinigung dieses Materiales durch Elektrolyse mit einer Lösungsanode wurde zuerst versucht. Verschiedene Elektrolyten kamen zur Anwendung; von ihnen erschien als bester in bezug auf die Bildung eines kompakten Cadmiumniederschlages eine schwach saure Lösung des Chlorides. Aus neutraler Lösung wurden basische Salze abgeschieden. Während der Elektrolyse schied sich Thallochlorid allmählich auf dem Boden der Schale aus. Die kleinen Metallkristalle, die sich bildeten, wurden häufig mit einer Glasharke nach der Platinkathode hingekehrt, um einen Kurzschluß zu vermeiden; gelegentlich entfernte man sie und nach sorgfältigem Waschen mit Wasser trocknete man sie in der Zentrifuge. Die Kristalle wurden dann in einem sorgfältig ausgelaugten Schiff aus Alundum in einem Strom von elektrolytischem Wasserstoff geschmolzen. Elektroden aus diesem Metall gaben ein Spektrum, in dem nur Blei- und Kupferlinien neben dem Cadmiumspektrum erkennbar waren, und zwar die Bleilinien im wesentlichen mit der ursprünglichen Intensität, die Kupferlinien mit erheblich verringerter Intensität. Da eine zweite Elektrolyse mit einem aus dem reinen Metall hergestellten Elektrolyten nur eine sehr geringe Verminderung der Verunreinigung hervorrief, so wurde das elektrolytische Verfahren zur Reinigung nicht fortgesetzt. Das kristallisierte Metall von der zweiten Elektrolyse wurde gewaschen, getrocknet und wie vorher geschmolzen.

Demnächst wurden die Metallstückchen mit verdünnter Salzsäure oberflächlich gereinigt, dann in Chlorwasserstoffsäure mit einer geringen Menge Salpetersäure in einem Quarzkolben aufgelöst. Beide Säuren waren vorher durch Quarzkühler von uns destilliert worden. Sobald das Cadmium sich gelöst hatte, verdampfte man die Lösung viermal mit einem großen Überschuß von Chlorwasserstoffsäure auf ein kleines Volumen, um die Salpetersäure zu entfernen, und kristallisierte das Salz zweimal aus einer mit Salzsäuregas gesättigten Lösung in Form des sauren Chlorides. Die Kristalle wurden in einem Vakuumexsiccator über Natriumhydroxyd getrocknet. Dies Salz enthielt eine kleine Menge Ammoniumchlorid, das sich wahrscheinlich durch Einwirkung des Metalles auf die Salpetersäure während der Auflösung gebildet hat; da aber dieses Salz sich bei der folgenden Schmelzung des Cadmium-

chlorides verflüchtigen mußte, so konnte es keinen Schaden anrichten. Diese Probe des Chlorides ist als A bezeichnet.

Da die Probe A nach dem Schmelzen in einem Strom von Chlorwasserstoff eine kleine Menge eines schwarzen Rückstandes enthielt, der augenscheinlich aus Kohle und Kieselsäure bestand, wie später gezeigt werden wird, so wurde der Versuch gemacht, die Schwierigkeit zu überwinden, indem man das Salz in einem Strom von Chlorwasserstoff vor der Kristallisation schmolz. Die Mutterlauge von A, die viel Chlorwasserstoff enthielt, wurde zur Auflösung des zweimal elektrolysierten Cadmiums mit Hilfe einer kleinen Menge Salpetersäure (in einem Quarzkolben) verwendet.

Die Lösung wurde mehrmals mit einem großen Überschuß von destillierter Chlorwasserstoffsäure auf ein kleines Volumen eingedampft, um Salpetersäure zu entfernen. Fast den ganzen Überschuß von Chlorwasserstoffsäure vertrieb man durch Eindampfen in Quarz, und dann erfolgte die Verdampfung bis zur Trockenheit in einem Platingefäß. Das trockene Salz schmolz man dann in Platinschiffchen in einem Quarzrohr in einem Strom von Chlorwasserstoffgas, welches mit einem später beschriebenen Apparat gereinigt und getrocknet wurde. Beim Auflösen des geschmolzenen Salzes fand man eine beträchtliche Menge des schwarzen Rückstandes. Diesen entfernte man durch Filtration (Gooch-Munrode-Neubauer-Tiegel) derart, daß die Lösung nur mit Platin und Quarz in Berührung kam. Die durch Eindampfen der Lösung in einer Platinschale und durch Abspülen erhaltenen Kristalle wurden nochmals aus reinem Wasser umkristallisiert. Dieses Salz ist als Probe B bezeichnet. Die Ausbeute war nur gering wegen des kleinen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit des Chlorides.

Aus den Mutterlaugen der zweiten Kristallisation erhielt man metallisches Cadmium durch Elektrolyse zwischen Platinelektroden. Funkenelektroden aus diesem Metall, die durch Einziehen des geschmolzenen Materiales in Kapillaren von Hartglas hergestellt waren, zeigten sehr schwach die Bleilinie 4058, die Kupferlinien 3247 und 3273; aber wir schätzen die Mengen dieser Verunreinigungen auf sicherlich weniger als 0.005 %. Platin konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Probe C wurde zuerst durch fraktionierte Fällung des Sulfides mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas gereinigt, wie früher Baxter und Hines gearbeitet hatten. Aus einer verdünnten Lösung von Cadmiumchlorid wurden zwei kleine Fraktionen gefällt und

verworfen, dann fällte man fast den ganzen Rest des Cadmiums in drei Fraktionen. Diese wusch man sorgfältig mit Wasser, löste sie dann in Chlorwasserstoffsäure und fällte abermals. Die beiden ersten Teile vereinigte man und löste sie in destillierter Schwefelsäure, die so viel Salpetersäure enthielt, daß Auflösung erfolgte; denn die rote Form vom Cadmiumsulfid, die sich während des Waschens bildete, geht nicht leicht in Lösung. Den dritten Teil, der am leichtesten löslich war, untersuchte man hier nicht, weil er der Probe D entsprach. Die Lösung der beiden ersten Teile verdampfte man in einer Platinschale, bis Schwefelsäuredämpfe abgegeben wurden, und ließ dann abkühlen. In der überschüssigen Säure blieb fast das ganze Sulfat ungelöst. Nach Trocknen in der Zentrifuge kristallisierte man das Salz um durch Lösen in Wasser und Fällen mit destillierter Schwefeisäure; dies ist viel zweckmäßiger und geht schneller als die Kristallisation aus Wasser. Das metallische Cadmium schlug man elektrolytisch auf einer Platinschale aus einer wässerigen Lösung des Produktes nieder als eine lose zusammenhängende Masse von Kristallen, die mit Wasser so sorgfältig wie möglich ausgewaschen wurde. Der größere Teil des Niederschlages wurde in der Platinschale in destillierter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Lösung dampfte man in einer Quarzschale trocken. Um alles Platin, das sich bei der Lösung des Cadmiums auch aufgelöst haben konnte, auszufällen, erwärmte man eine neutrale Lösung des Rückstandes mit einem Teil des ursprünglichen elektrolytischen Metalles eine Zeitlang in einer Platinschale. Nach dem Filtrieren durch einen Gooch-Munroe-Neubauer-Tiegel dampfte man die Lösung wieder in einer Platinschale trocken und schmolz den Rückstand in Chlorwasserstoffgas, wie später beschrieben werden wird. Das geschmolzene Material löste man in Wasser, filtrierte durch Platinschwamm und kristallisierte zweimal aus Platin um. Die Mutterlauge von der ersten Kristallisation wurde mit negativem Erfolg auf Schwefelsäure geprüft; dies zeigt, daß ein etwaiger Sulfatgehalt des elektrolytischen Niederschlages beim Schmelzen des Chlorides in Chlorwasserstoff beseitigt worden sein muß. Diese Schmelzung diente auch dazu, etwa noch vorhandene organische Materie zu verkohlen und den größeren Teil von Kieselsäure abzuscheiden. Metall, das man aus den Mutterlaugen der letzten Kristalle herstellte, zeigte bei der spektroskopischen Prüfung schwache Spuren von Blei, Platin und Kupfer.

Die Probe D bestand aus Material, das bei früheren Unter-

suchungen von Baxter und Hines dargestellt war. Ein aus Probe III (dem löslichsten Teil) der Sulfidfraktionierung bei der früheren Untersuchung hergestelltes Cadmiumsulfat wurde elektrolysiert und das Metall genau wie bei Probe C in Chlorid verwandelt. Ein aus der Mutterlauge der letzten Cadmiumchloridkristalle hergestelltes Metall enthielt nach der spektroskopischen Prüfung nur geringe Spuren von Kupfer und Platin. Dieser Nachweis war sehr befriedigend, weil er zeigte, daß das von Baxter, Hines und Frevert benutzte Material rein war.

Die Proben E und F reinigte man durch Kristallisation von Cadmiumbromid. Dies Salz hat einen viel größeren Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit als das Chlorid oder Sulfat und man fand, daß es eine schneller wirkende und zweckmäßigere Reinigungsmethode an die Hand gibt, als irgendeine der sonst benutzten. Mehrere hundert Gramm rohes Cadmium, die etwa 0.2% Blei und Spuren von Kupfer und Thallium enthielten, wurden mit verdünnter Bromwasserstoffsäure bedeckt und durch Zusatz von käuflichem reinen Brom in Lösung gebracht. Ein geringer Überschuß von Brom wurde durch Kochen entfernt und dann erhitzte man die Lösung eine Zeitlang mit metallischem Cadmium, um die stärker elektropositiven Metalle auszufällen. Nach dem Verdampfen der Lösung ließ man das darin enthaltene Salz in Teilen kristallisieren nach der beifolgenden Zeichnung. Nach den ersten drei Kristallisationsreihen filtrierte man die erhaltenen Kristalle durch Platinschwamm und von da an benutzte man nur Platingefäße. Metall aus den Kristallen von Fraktion 11 war nach Aussage der Spektrogramme frei von irgendwelcher Verunreinigung.

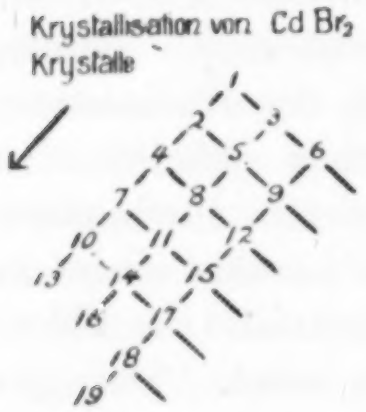


Fig. 1.

Um die Probe E herzustellen, verwandelte man Teil 13 in Chlorid, indem man es in einem Chlorstrom erhitzte, wie weiterhin beschrieben wird. Um die Probe F herzustellen, löste man die vereinigten Teile 16 und 19 in heißem Wasser in einem Quarzkolben, und ließ durch die Lösung einen Chlorstrom gehen, bis alles Salz geschmolzen war, dann löste man das Salz auf, filtrierte und kristallisierte wie bei den anderen Proben. Infolge eines Zufalles ging dieses Material verloren, nachdem eine Analyse ausgeführt war.

Bei der Kristallisation von Cadmiumchlorid blieb ein großer Teil von jeder Probe infolge der hohen Löslichkeit des Salzes in

den Mutterlaugen zurück. Diese bewahrte man entweder in Quarz oder in Platin auf. Um die Probe G herzustellen, vereinigte man sie, verdampfte sie zur Kristallisation und kristallisierte das Produkt zweimal um. Wegen der größeren Erfahrung beim Kristallisieren von Cadmiumchlorid und wegen der größeren Materialmenge verliefen diese Kristallisationen zufriedenstellender als die übrigen. Dies ergab sich daraus, daß ein aus der Mutterlauge der letzten Kristallisation hergestelltes Metall spektroskopisch rein war.

Reinigung der übrigen Materialien.

Wasser. Alles Wasser reinigte man durch doppelte Destillation, zuerst aus Alkalipermanganat-, dann aus sehr verdünnter Schwefelsäurelösung. Man benutzte Kühlröhren aus Zinn und verband die Retorte mit dem Kühler ohne Gummi oder Kork. Häufig fing man das Wasser in Platin- oder Quarzgefäßen auf, sonst wurden Jenaer oder „Nonsol"-Kolben zur Aufbewahrung benutzt.

Schwefelsäure. Man destillierte sie aus einer nicht tubulierten Glasretorte in einen luftgekühlten Jenaer Glaskühler, wobei man die ersten und letzten Teile beseitigte.

Alkohol. Den Alkohol destillierte man in Glas zweimal über Kalk und einmal über Quecksilber. Bei der Verdampfung in einem Quarztiegel hinterließen 50 ccm einen Rückstand, der vor dem Erhitzen 0.00016, nachher 0.00006 g wog. Bei einem anderen Versuch wurden 200 ccm Wasser, 50 ccm Alkohol und 5 ccm destillierte Chlorwasserstoffsäure in einer Quarzschale verdampft, dann in einen Platintiegel übergeführt und mit einem Tropfen Schwefelsäure schwach erhitzt. Die Zunahme des Tiegels betrug 0.00001 g.

Quecksilber. Verhältnismäßig reines Quecksilber wurde dreimal im Vakuum destilliert.

Herrichtung des Cadmiumchlorides zur Analyse.

Zur Vorbereitung des Calciumchlorides für die Wägung trocknete man es durch Schmelzen in trockenem Chlorwasserstoffgas. Bei dieser Behandlung war das Salz bei den ersten drei Analysen in einem Platinschiffchen enthalten, im allgemeinen befand es sich aber in einem Quarzschiffchen. Dies stand in einem Quarzrohr, das zu einem Füllapparat[1] gehörte, mit dem das Schiff in ein Wägefläschchen übergeführt werden konnte, in dem es gewogen wurde,

[1] Richards und Parker, *Proc. Amer. Acad.* **32** (1896), 59; *Z. anorg. Chem.* 13, 85.

ohne auch nur einen Augenblick der feuchten Luft ausgesetzt zu sein.

Die Chlorwasserstoffsäure erzeugte man durch Einwirkung der reinsten konzentrierten Schwefelsäure des Handels entweder auf rauchende Chlorwasserstoffsäure oder auf geschmolzenes Natriumchlorid; das Gas trocknete man, indem man es durch 5 Türme von etwa 30 cm Länge und 4 cm Durchmesser leitete, die mit Glasperlen gefüllt waren, auf denen sich konzentrierte Schwefelsäure befand. Stickstoff wurde hergestellt nach dem Verfahren von WANKLYN, indem man Luft durch konzentrierte Ammoniaklösung und dann über heißes Kupfer leitete. Den Überschuß von Ammoniak entfernte man durch zwei Gaswaschflaschen nach ALLIHN mit ververdünnter Schwefelsäure und den Stickstoff reinigte und trocknete man, indem man ihn durch Türme mit Silbernitratlösung, festem Kaliumhydroxyd, konzentrierter Schwefelsäure und sublimiertem Phosphorpentoxyd leitete. Die Luft wurde durch dieselben Reagenzien gereinigt wie der Stickstoff. Der Apparat zur Herstellung und Trocknung von Chlorwasserstoff bestand ganz aus Glas. Die Reinigungsvorrichtungen für Stickstoff und Luft hatten nur am Anfang Gummiverbindungen. Vor dem Schmelzen erhitzte man das Salz vorsichtig entweder durch einen Aluminiumblockofen oder durch eine elektrische Heizspirale von Nichromdraht, bis der größere Teil des Wassers entwichen war. Dann erhöhte man die Temperatur bis zum Schmelzen des Salzes und ließ sie etwa 15 Minuten auf diesem Punkt, um sicher zu sein, daß jede mögliche Verunreinigung durch Ammoniumchlorid oder durch ein anderes Material als Chlorwasserstoff ausgeschlossen war. Nach dem Abkühlen des Salzes verdrängte man das Chlorwasserstoffgas zuerst durch einen Strom von reinem, trockenem Stickstoff, dann durch trockene Luft. Hierauf überführte man das Schiffchen innerhalb des Füllapparates in ein Wägeglas, setzte dieses in einen Exsiccator und brachte es zur Wägung, nachdem der Exsikkator wenigstens 1 Stunde neben der Wage gestanden hatte.

Wenn ein in dieser Weise behandeltes Salz in Wasser gelöst wird, so bleibt eine kleine Menge von schwarzem Material ungelöst zurück. Bei dieser und bei anderen Untersuchungen erhielt man Beweise dafür, daß dies Material hauptsächlich Kohle ist, aber auch Kieselsäure enthalten kann. Die Quelle der organischen Materie, aus der die Kohle durch Verkohlen entsteht, ist nicht sicher. Ohne Zweifel sind atmosphärischer Staub und Fasern für einen Teil ver-

antwortlich, Reagenzien und Filter für den Rest. Die Herstellung von Chlorwasserstoffgas aus geschmolzenem Natriumchlorid und konzentrierter Schwefelsäure, die mit einer geringen Menge Permanganat bis zur Entfärbung erhitzt worden war, brachte nur geringe oder auch gar keine Verminderung dieser Schwierigkeit, so daß das Gas, in dem das Salz geschmolzen wurde, als Ursache dafür ausschied. Die Quelle der Kieselsäure waren wahrscheinlich die Quarzschalen, in denen man die konzentrierten Lösungen erhitzte.

Die Menge des schwarzen Materiales kann sehr stark vermindert werden, wenn man das Salz in Chlorwasserstoff schmilzt, auflöst und durch einen Tiegel mit Platinschwamm filtriert, bevor man die Kristallisation ausführt. Dies erfolgte bei allen Präparaten mit Ausnahme von A und E. Eine sehr beträchtliche Menge des schwarzen Rückstandes, den man bei der Reinigung von einer der Proben erhielt, ließ die Natur des Stoffes erkennen. Man filtrierte ihn auf einen Gooch-Munroe-Neubauer-Tiegel ab, wusch und trocknete. Bei schwachem Erhitzen verbrannte offenbar die Kohle und es blieb ein grauer Rückstand, der in einer Phosphorsalzperle unlöslich war. Bei einer Untersuchung über Bleihalogenverbindungen hat Herr F. L. Grover ähnliche Erfahrungen gemacht.

Wie bereits angegeben, kann durch geeignete Reinigung die Menge des schwarzen Rückstandes sehr herabgesetzt werden. Bei einem Versuch wurde er auf einem gewogenen Gooch-Munroe-Neubauer-Tiegel filtriert, wobei sich sein Gewicht zu nur 0.00002 g ergab. Herr Grover fand in Bleichlorid und Bleibromid, das ähnlich verunreinigt war, bei 36 Versuchen im Mittel 0.0004 % schwarzen Rückstand; die Bleisalze waren aber nicht vor der Kristallisation geschmolzen worden, und sie enthielten auch, wie man erwarten mußte, mehr von der Verunreinigung als irgendeine Probe von Cadmiumchlorid, mit Ausnahme von A, das vor der Kristallisation nicht geschmolzen war. Offenbar konnte der durch den Rückstand bedingte Fehler im ganzen nicht groß sein. Bei der Analyse wurde die Schwierigkeit zum Teil von selbst beseitigt; denn ein Teil des Rückstandes haftete am Amalgam und wurde mit diesem gewogen, während ein Teil mit den Waschfässern eingedampft und beim Glühen verbrannt wurde. Unter diesen Umständen wurde kein Versuch gemacht, eine Korrektion für diesen Fehler anzubringen.

Bei den Proben E und C wurde der Rückstand fast, wenn nicht völlig, beseitigt. Die Probe E war aus Cadmiumbromid hergestellt durch Erhitzen und eventuell Schmelzen in einem Strom

von reinem trockenen Chlor, der eine geringe Menge Chlorwasserstoffgas enthielt; die Umwandlung erfolgte in dem Quarzschiffchen, in dem das Salz schließlich zur Wägung kam. Dann schmolz man das Salz in reinem Chlorwasserstoffgas, wie oben beschrieben, wobei eine gewisse Schwierigkeit dadurch auftrat, daß etwas Chlorgas vom Salz zurückgehalten wurde, selbst wenn man nochmals in reinem Chlorwasserstoffgas schmolz; und deswegen verlängerte man die Schmelzdauer in dieser Atmosphäre beträchtlich, um das Chlor vollständig zu entfernen.

Die Probe G von Cadmiumchlorid schmolz man gleichfalls einige Zeit in Chlor, bevor man sie in Chlorwasserstoff schmolz, und weder in dem geschmolzenen Salz noch in seiner Lösung konnte ein Rückstand aufgefunden werden.

Das Chlor, in dem man das Salz schmolz, wurde hergestellt aus Mangandioxyd und konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und wurde gewaschen mit feuchter Glaswolle, dann mit Chlorwasserstoff beladen in vier Türmen, die Perlen mit konzentrierter Säure enthielten, und in vier Türmen, die konzentrierte Schwefelsäure auf Perlen enthielten, getrocknet. Der Apparat bestand völlig aus Glas.

Bei den ersten drei Analysen benutzte man zur Aufnahme des Salzes ein Platinschiff. Es verlor bei der ersten Analyse 0.00013 g, bei der zweiten 0.00009 g. Dies ist in Übereinstimmung mit anderen Erfahrungen in den Laboratorien von Harvard beim Schmelzen von Chloriden in Platinschiffchen in einem Strom von Chlorwasserstoffgas. Es ist merkwürdig, daß der Verlust des Schiffchens auch die angegebene Größe hat, wenn das saure Gas frei von Luft ist. Andererseits kann das Platinschiffchen sehr heftig angegriffen werden, wenn die Chlorwasserstoffsäure Luft enthält. Da dies durchaus nicht in Übereinstimmung ist mit den Erfahrungen von Hulett und Quinn, die bei einem Versuch den hohen Verlust von 2.9 mg erhielten, so kann man den Verdacht nicht los werden, daß das Gas, in dem sie die Schmelzung vornahmen, nicht frei von Luft war. Wegen der besseren Handhabung, mehr als aus anderen Gründen, benutzte man bei den letzten Analysen Quarzschiffchen. Eines von diesen verlor bei neun Schmelzungen 0.00013 g, während das Wägefläschchen, das bei jedem Versuch ausgespült wurde, und das Schiffchen zusammen 0.00033 g verloren. Eine derartige Konstanz ist alles, was man erwarten kann. Bei den Berechnungen benutzte man das mittlere Gewicht des Wägefläschchens und des Schiffchens vor und nach dem Schmelzen des Salzes.

Die elektrolytische Zelle.

Bei unseren früheren Arbeiten über die elektrolytische Methode versuchten wir, Cadmium und Chlor gleichzeitig niederzuschlagen, jenes in einer Quecksilberkathode, dieses auf einer Silberanode. Wir fanden dieselbe Schwierigkeit, die auch anderen begegnet zu sein scheint, die den Versuch gemacht haben, verhältnismäßig große Mengen von Halogen in dieser Weise niederzuschlagen; es lockert sich nämlich das Halogensilber von der Elektrode, indem augenscheinlich örtlich vollständige Umwandlung des Silbers in Halogenid erfolgt.

Die Aufgabe, das Chlor in anderer Weise zu entfernen, kann in der Weise gelöst werden, wie es Quinn und Hulett getan haben, indem nämlich das Chlorid vor der Elektrolyse in Sulfat übergeführt wird. Dies Verfahren ist aber ganz überflüssig, denn eine Platinelektrode von mäßiger Oberfläche wird nur unmerklich angegriffen, wenn große Mengen von Chlor daran entwickelt werden. Z. B. fand Easley bei der Elektrolyse von 125 g Merkurichlorid, daß der als Anode dienende Platindraht nur einen Gewichtsverlust von 0.00015 g erlitt. Einer von unseren Versuchen bestätigte diese Konstanz; denn eine gewogene Anode aus Platindraht erlitt bei der Elektrolyse von mehreren Gramm Cadmiumchlorid überhaupt keinen Gewichtsverlust. Trotzdem wurde, um jede Schwierigkeit, die aus dieser Quelle entstehen konnte, zu vermeiden, eine Glaszelle hergestellt, bei der sowohl die Kathode wie die Anode fest eingeschmolzen waren. Auf diese Weise würde alles Metall, das durch Chlor aufgelöst wird, sogleich wieder an der Kathode niedergeschlagen werden.

Bei Benutzung der Zelle von Form *I*, in der die beiden ersten Analysen ausgeführt wurden, löste man das Salz nach dem Schmelzen und führte die Lösung quantitativ in die Zelle über. Man hatte die geschlossene Form zuerst gewählt, um das Auswaschen des Amalgams zu erleichtern und einen Verlust an Quecksilber oder Amalgam durch Spritzen zu verhindern, wenn man es bei vermindertem Druck trocknete. Bei den späteren Analysen benutzten wir die Form *II*. Das Rohr dieser Zelle war so weit, daß das Schiffchen, welches gewöhnlich aus Quarz bestand, leicht vollständig eingeführt werden konnte. Während der Elektrolyse wurde es von der Anode *B* gestützt, und nach Beendigung der Elektrolyse entfernte man es, bevor das Amalgam gewaschen und getrocknet wurde.

Die Kugelsäule *D*, welche in den Hals eingeschliffen war, diente

dazu, die während der Elektrolyse verspritzte Flüssigkeit aufzufangen. Der Stopfen *C* wurde benutzt, um Verlust an Quecksilber durch Verspritzen während des Trocknens unter vermindertem Druck zu vermeiden; er wurde immer mit der Zelle gewogen.

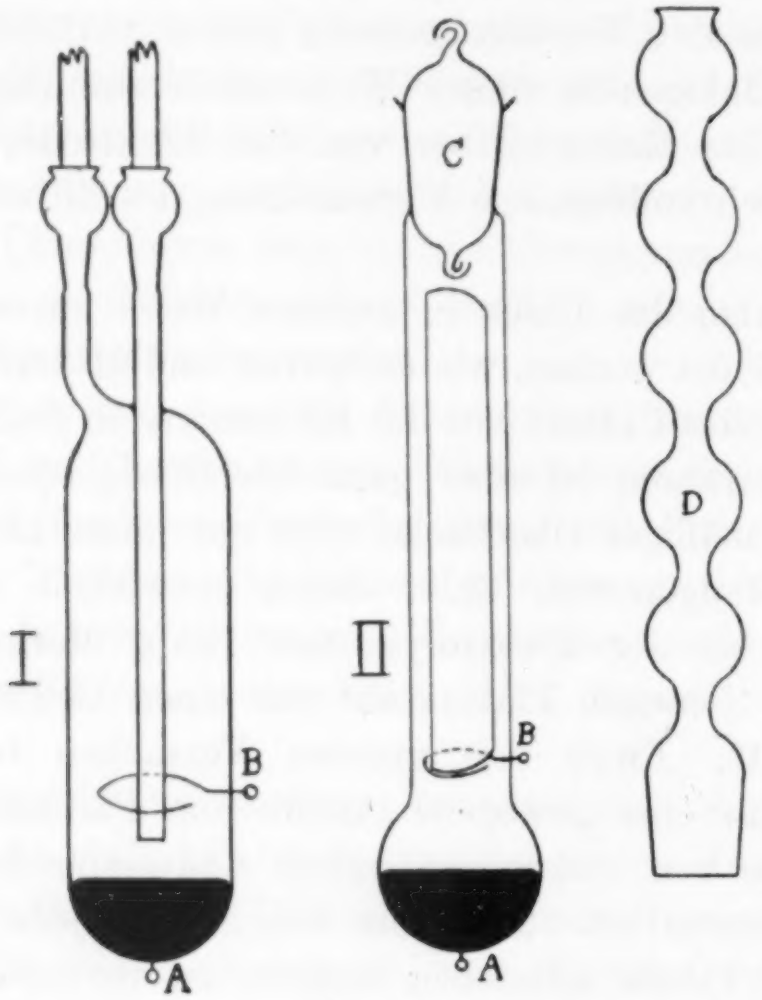


Fig. 2.

Diese Zelle erwies sich in jeder Weise als zufriedenstellend, und sie soll für die genaue Analyse von anderen Metallhalogeniden Verwendung finden.

Analysenmethode.

Die Zelle wurde sorgfältig gewaschen und mit dreimal destilliertem Quecksilber beschickt, das vorher mehrere Stunden bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure als Kathode gedient hatte. Hierauf wurde sie mehrfach ausgespült, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol. Auch die Außenseite wurde mit Wasser und Alkohol gesäubert und mit einem sauberen faserfreien Tuch abgewischt. Um die Zelle und ihren Inhalt zu trocknen, brachte man sie in einen röhrenförmigen Exsikkator mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd und pumpte diesen mit einer mechanischen Pumpe bis auf wenige Millimeter aus. Wenn der Alkohol verdampft war, ließ man die Zelle zwei Stunden lang in einem zweiten Vakuumexsikkator

mit frischem Kaliumhydroxyd liegen. Schließlich wurde sie mit ihrem Gegengewicht in einen dritten ausgepumpten Exsikkator mit festem Kaliumhydroxyd gebracht, wo sie vor der Wägung mehrere Stunden stehen blieb.

Bei Benutzung der Zelle *I* löste man das Salz im Schiffchen in einer möglichst geringen Menge Wasser und goß die Lösung durch das mittlere Rohr. Das Schiffchen wurde ausgewaschen, und die konzentrierteren Waschwässer fügte man zur Lösung hinzu. Die verdünnteren Waschwässer vom Schiffchen sowie von dem Wägeglas, das ursprünglich das Schiffchen enthielt, wurden auf ein kleines Volumen in Quarz oder Platin eingedampft und dann der Hauptlösung zugesetzt. Während der Elektrolyse ließ man einen langsamen Strom von ganz reinem Wasserstoff durch das mittlere Rohr hindurchgehen.

Bei Benutzung von Zelle *II* brachte man das Quarzschiff mit dem geschmolzenem Salz aus dem Wägegläschen in die Zelle und löste das Salz in den Waschwässern des Wägegläschens. Dann wurde die Kugelsäule aufgesetzt und schließlich ein kleiner Verschluß auf deren oberer Öffnung angebracht.

Dann begann die Elektrolyse, und zwar zuerst mit einer Stromstärke von einigen Zehntel Amp. Später, wenn der größere Teil des Cadmiums abgeschieden war, verstärkte man den Strom, bis während der letzten zwei Stunden eine Spannung von etwa 16 Volt zwischen den Elektroden herrschte, wobei die Stromstärke etwa 1 Amp. betrug. Im ganzen brauchte man zu jedem Versuch etwa 7 Stunden. Gase, die zuerst an der Anode, später an beiden Elektroden entwichen, rührten die Lösung ausreichend ohne andere Hilfsmittel. Gegen das Ende der Elektrolysen wurde der Kugelaufsatz mehrfach in die Zelle hinein abgespült. Um eine Erhitzung des Gefäßes zu vermeiden, ließ man es während der ganzen Elektrolyse fast bis zum Hals in reines Wasser eintauchen, und während des letzten Teiles, wenn die Spannung hoch war, benutzte man Eiswasser.

Am Ende der Elektrolyse blieb noch eine beträchtliche Leitfähigkeit, und es entwickelte sich Wasserstoff und Sauerstoff, wenngleich praktisch alles Metall niedergeschlagen war und nur wenig Chlor noch an der Anode auftrat. Dies war zuerst überraschend; als Ursache fand sich dann, daß während der Elektrolyse sich eine geringe Menge Perchlorsäure gebildet hatte.

Wenn die Abscheidung des Cadmiums im wesentlichen voll-

ständig vorbei war, d. h. nach etwa 7 Stunden, wusch man die Zelle sorgfältig mit reinstem Wasser, das mit reinstem elektrolytischen Wasserstoff gesättigt war. Man bewirkte die Ausspülung, indem man die Flüssigkeit vom Boden der Zelle in eine saubere Flasche abheberte und von oben Wasser nachgoß. Es ist kaum erforderlich zu sagen, daß die Spannung zwischen den Elektroden während des Beginnens des Waschens so hoch wie möglich gehalten wurde. Sobald die Zelle augenscheinlich sauber war, was man daran erkannte, daß das Amperemeter auf Null sank, nahm man sie aus dem Stromkreis heraus und wusch sie weiter mit Wasser aus, wobei man das Amalgam vorsichtig bewegte, um alle Flüssigkeit zu verdrängen, die zwischen Amalgam und Glas etwa eingeschlossen sein konnte. Dann spülte man die Zelle dreimal mit je 5 ccm Alkohol. Man setzte den Stopfen ein, säuberte die Außenseite der Zelle mit Wasser und Alkohol, trocknete sie mit einem sauberen Tuch und brachte sie in einen Vakuumexsikkator. Die Trocknung des Amalgams wurde genau so ausgeführt wie die des Quecksilbers. Bei fast allen Versuchen sah das Amalgam glänzend aus.

Die wässerigen und alkoholischen Waschwässer vereinigte man und verdampfte sie in einer Quarzschale auf einem elektrischen Ofen. Wenn sie nur noch ein kleines Volumen einnahmen, führte man sie in einen gewogenen Platintiegel über, und nach Zusatz eines Tropfens destillierter Schwefelsäure dampfte man sie trocken. Den Rückstand erhitzte man auf sehr dunkle Rotglut und brachte ihn zur Wägung. Durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und kolorimetrischen Vergleich mit Standlösungen ergab sich, daß dieser Rückstand hauptsächlich aus Cadmiumsulfat bestand; er mag aber auch noch Spuren von Alkali und Kieselsäure enthalten haben, die aus der Glaszelle aufgenommen waren. Da jedoch das Gewicht des Rückstandes sich nur selten auf 1 mg belief und häufig viel niedriger war, so konnte die Annahme, daß der Rückstand aus Cadmiumsulfat bestand, bei der Anbringung einer Korrektion keinen wesentlichen Fehler bedingen. In der Tat, die Übereinstimmung der Versuche, bei denen der Rückstand ungewöhnlich groß war, mit denen, die nur einen kleinen Rückstand lieferten, bestätigt die Zulässigkeit einer solchen Korrektion.

Die Tatsache, daß wir niemals imstande waren, eine vollständige Abscheidung des Cadmiums zu bewirken, ist von Interesse im Hinblick auf die Angabe von Quinn und Hulett, daß in dem zurückbleibenden Elektrolyten bei ihren Versuchen Cadmium nicht auf-

gefunden werden konnte. Sie prüften auf Cadmium mit Schwefelwasserstoff und sagen darüber aus: „Wir verdampften unseren ganzen Elektrolyten bis auf 1 ccm und prüften jedesmal in dieser Weise, so daß kaum Cadmium der Abscheidung entgehen konnte, ohne aufgefunden zu werden". Bei einer Probe von 4 g Cadmiumchlorid, wie sie bei diesen Autoren zur Verwendung kam, würde dieser „eine Kubikzentimeter" hauptsächlich aus reiner Schwefelsäure bestehen. Es ist klar, daß selbst große Mengen Cadmium dem Nachweis im verbleibenden Elektrolyten entgangen sein können, wenn diese Schwefelsäure nicht vorher entfernt worden ist. Um nun festzustellen, ob vollständige Abscheidung des Cadmiums wirklich erzielt werden kann, elektrolysierte Herr M. R. Grose mit einer Zelle, wie wir sie bei unseren Analysen benutzten, etwa 4 g umkristallisiertes Cadmiumsulfat, und zwar schließlich mit einer Stromstärke von 1 Amp., wie bei den Versuchen von Quinn und Hulett. Der Elektrolyt wurde sorgfältig entfernt und verdampft, schließlich bei einer Temperatur, die ausreichend hoch war, um auch die Schwefelsäure zu verflüchtigen. Der Rückstand wog nur 0.7 mg und enthielt zwar Cadmium, bestand aber augenscheinlich nicht völlig aus Cadmiumsulfat. Man wiederholte diesen Versuch mit einem sehr sorgfältig aus reinem Bromid hergestellten Salz, und der Rückstand bei diesem Versuch von etwa 0.5 mg enthielt ungefähr 0.2 mg Cadmiumsulfat. Wenn es so auch nicht wahrscheinlich war, daß der aus unvollständiger Abscheidung des Cadmiums stammende Fehler groß genug war, um den fraglichen Unterschied zu erklären, so ist es doch sehr zu bedauern, daß Quinn und Hulett ihren Elektrolyten nicht trocken gedampft haben, um sicher zustellen, daß er weder Cadmium noch eine andere Substanz enthielt. Dies trifft besonders deswegen zu, weil das Cadmiumchlorid nicht umkristallisiert worden war, nachdem es durch Auflösung eines reinen, in Hartglas destillierten Metalles in Chlorwasserstoffsäure in einem Jenaer Glaskolben hergestellt und in einer Platinschale trocken gedampft war. Es muß jedoch bemerkt werden, daß Quinn und Hulett, die von gewogenen Cadmiummengen ausgingen, im wesentlichen alles Metall wiedererhalten konnten nach einem Verfahren, das dem analytisch benutzten ähnlich ist.

Um festzustellen, ob das Cadmiumamalgam bei Berührung mit Luft sich dauernd oxydiert, wurden ungefähr 75 g Amalgam in einen kleinen Platintiegel gebracht und blieben in diesem auf

der Wage stehen, wo sie gelegentlich gewogen wurden. Die Ergebnisse waren folgende:

Gewicht nach	$^1/_2$ Stunde . . .	104.09162 g
„ „	$1^1/_2$ Stunden . .	104.09158 „
„ „	$2^1/_2$ „ . .	104.09160 „
„ „	Umrühren . . .	104.09159 „

Wenngleich das Amalgam gewichtskonstant zu sein schien, so liegt doch noch die Möglichkeit vor, daß sich anfangs eine Schicht Oxyd mit einem merklichen Gewicht an der Oberfläche gebildet hat. Diese Frage wurde folgendermaßen untersucht:

Mehrere Gramm reines Cadmium schmolz man in einem Alundumschiffchen in einem Strom von reinstem Wasserstoff. Das entstehende Stück war vollkommen glänzend und sauber. Nachdem es mehrere Stunden in einem Exsikkator gestanden hatte, wog man es. Das Gegengewicht einer der Zellen wurde etwa mit 80 g Quecksilber beschickt und durch Substitution gegen ein ähnliches Gefäß gewogen; dann brachte man das vorher geschmolzene Cadmiumstück hinein, und nachdem es sich mit dem Quecksilber amalgamiert hatte, wog man das Ganze. Das Amalgam hatte dasselbe glänzende Aussehen wie das bei der Analyse erhaltene.

Gewicht	von Gefäß +	Quecksilber	= Gegengew. +	1.69317 g
„	„ Cadmium		=	3.25227 g
			Summe	4.94554 g
„	des Systems nach 7 St.		= Gegengew. +	4.94555 g
„	„ „ „ 31 „		= „ +	4.94547 g

Wenn tatsächlich Oxydation des Cadmiums stattfindet, so muß die Änderung im Gewicht augenscheinlich so gering sein, daß sie außerhalb der Fehlergrenze der Wägung liegt. Das glänzende Aussehen des Amalgams bei den Elektrolysen ist weiterhin ein Beweis dafür, daß nur geringe Oxydation eintritt.

Ein Versuch wurde ausgeführt, um die Konstanz des Quecksilbergewichtes während des Waschens und Trocknens festzustellen. Die Zelle wurde wie gewöhnlich für die Wägung vorbereitet und dann gewogen. Hierauf wusch man sie mit Wasser und Alkohol, trocknete sie im Vakuum und wog abermals. Man fand einen Gewichtsverlust von 0.00007 g.

Weitere Aufklärung über diesen Punkt erhielt man durch Elektrolyse einer verdünnten Chlorwasserstoffsäure in der Zelle

und durch Bestimmung der Gewichtsänderung nach der gewöhnlichen Ausspülung und Trocknung. Überdies wurden die Waschwässer der Zelle in einem gewogenen Platintiegel mit Schwefelsäure verdampft und dann wieder gewogen. Folgendes sind die Ergebnisse:

Gewichtsänderung der Zelle	Gewicht des Rückstandes	Möglicher Fehler
− 0.00001 g	0.00017 g	+ 0.00008 g
− 0.00013 „	0.00012 „	− 0.00007 „
− 0.00004 „	0.00017 „	+ 0.00005 „

Ein Teil des Rückstandes mag aus dem Kugelaufsatz ausgelaugt sein, der benutzt wurde, um die Tropfen bei der Elektrolyse aufzufangen und der ursprünglich nicht mit der Zelle gewogen wurde. Da das Gewicht des Rückstandes in jedem Falle durch zwei zu teilen ist, bevor es als Korrektur benutzt wird, so ist die Unsicherheit augenscheinlich geringer als 0.001 mg.

Ein Fehler infolge Verdampfung von Quecksilber ist aus mehreren Gründen nicht zu fürchten. Zunächst ist bei 20° der Dampfdruck des Quecksilbers nur 0.0013 mm und das Gewicht eines Liters demnach 0.000014 g. Die für die vorläufige Trocknung benutzten Exsikkatoren hatten einen Inhalt von etwas weniger als 1 l, der der für die schließliche Trocknung benutzte Exsikkator faßte etwa 2 l. Da jedoch der Druck nicht viel unter 1 mm erniedrigt wurde, so sättigte sich praktisch nur der innere Teil der Zelle mit Quecksilberdampf. Überdies würde die Verdampfung aus den Amalgamen geringer sein als aus reinem Quecksilber. Da schließlich das Gegengewicht mit der Zelle zugleich ausgepumpt wurde, so würde die Verdampfung aus ihm wenigstens zum Teil die Verdampfung aus der Zelle ausgleichen. Wegen des geringen Dampfdruckes von Quecksilber bei Zimmertemperatur konnte jedoch die Schwierigkeit in keinem Falle ernsthaft sein. Da bei jedem Versuch nur etwa 2 l Wasserstoff sich an der Kathode entwickelten, so konnten nicht mehr als 0.00003 g auf diesem Wege verloren gehen, selbst wenn das Gas mit Quecksilber gesättigt war.

Die Gewichte waren auf Hundertstel Milligramme durch das Substitutionsverfahren von Richards[1] geeicht worden. Alle Wägungen erfolgten auf einer Troemmer-Wage Nr. 10. Bei den schwereren Gegenständen, also bei Wägegläschen und der mit Quecksilber oder Amalgam gefüllten Zelle ließ man den Wagebalken einige Minuten vor den Ablesungen herab, damit die geringe Durchbiegung des

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **22** (1900), 144.

Balkens stattfinden konnte. Eine kleine Menge von rohem Radiumbromid hielt man im Wagekasten, damit die zu wägenden Gegenstände keine elektrostatischen Ladungen halten konnten. Wägegläschen und Zelle wurden immer mit einem Gegengewicht von nahezu derselben Größe, Gestalt und Rauminhalt verglichen, um Abweichungen infolge der Änderungen der atmosphärischen Verhältnisse zu vermeiden.

Eine Vakuumkorrektion von +0.000152 g für das Gramm Cadmiumchlorid wurde angebracht, wobei man die Dichten der Gewichte und des Salzes zu 8.3 und 4.047 annahm. Die Vakuumkorrektion für das in Quecksilber gelöste Cadmium wurde folgendermaßen berechnet:

Temp.	Dichte von Quecksilber	Konz. des Amalgames	Dichte des Amalgames	Vakuumkorrektion für 1 g gelöstes Cadmium
20°	13.545	2.97	13.370[1]	− 0.000017
25°	13.534	3.00	13.354[2]	− 0.000016
25°	13.534	5.00	13.230[2]	− 0.000015

Demnach brachte man eine mittlere Vakuumkorrektion von −0.000016 g für jedes Gramm scheinbar aufgelösten Cadmiums an.

Bei sehr wenigen Analysen wurde das Amalgam so konzentriert, daß eine geringe Menge von festem Amalgam sich ausschied; die Mengen aber waren nicht so groß, daß dadurch eine Unsicherheit der Vakuumkorrektion eintreten konnte.

Die Analysen I und II der Tabelle sind mit der Zelle *I* und einem Platinschiffchen ausgeführt. Bei der Analyse III kam eine ähnliche, aber viel größere Zelle als Nr. II zur Anwendung. Man benutzte ein Platinschiffchen und brachte es in die Zelle, wo es während der Elektrolyse in Berührung mit der Anode blieb und schließlich auch mit der Zelle gewogen wurde. Auf diese Weise wurde das Gewicht des Schiffchens am Beginn des Versuches in Betracht gezogen. Bei allen folgenden Analysen kam ein Quarzschiffchen und der letzte Typus der Zelle zur Anwendung. Bei zwei Analysen wurde gerade vor dem Auswaschen die Spannung beträchtlich erniedrigt, und man argwöhnte, daß sich Cadmium und Quecksilber durch das noch in dem Elektrolyten vorhandene freie Chlor aufgelöst haben könnte. Diese Vermutung wurde gestützt durch ungewöhnlich große Rückstände beim Verdampfen des Elektrolyten. Da Quecksilbersalze durch Verdampfung wäh-

[1] Richards und Forbes, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 56, **13** (1906).
[2] Hulett und de Lury, *Journ.. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 1810.

rend der Erhitzung des Rückstandes verloren gegangen sein würde, so müßte das Endresultat zu niedrig ausfallen. Dies war auch augenscheinlich der Fall, da die Ergebnisse 112.38 und 112.39 lauteten. Wegen der Unsicherheit und weil eine dritte Analyse mit derselben Materialprobe (D) später ausgeführt wurde, sind die beiden von dem Unfall getroffenen Analysen nicht in die Tabelle aufgenommen. Bei der ersten Analyse, wo ein in Chlor geschmolzenes Cadmiumchlorid zur Anwendung kam, war das Chlor nicht vollständig aus dem Salz ausgetrieben, was sich aus einer zurückbleibenden Braunfärbung ergab. Auch diese Analyse lieferte ein etwas niedrigeres Resultat als den Mittelwert, nämlich 112.39, und ist demnach aus der Tabelle fortgelassen. Alle anderen Analysen dagegen sind aufgenommen.

Atomgewicht von Cadmium Cl = 35.457.

Vorläufige Reihe.

Nummer der Analyse	Probe von $CdCl_2$	Gew. v. $CdCl_2$ im Vak.	Gew. v. Cd im Vak.	Gew. v. $CdSO_4$ Rückstand	Korr. Gew. von Cd. im Vak.	Verhältnis Cd : Cl_2	Atom-Gew. von Cd.
		g	g	g	g		
1	A	6.08570	3.73151	0.00055	3.73181	1.58538	112.426
2	A	4.20489	2.57844	0.00036	2.57863	1.58562	112.443
3	A	5.36203	3.28771	0.00085	3.28817	1.58553	112.436
4	B	7.50512	4.60206	0.00028	4.60221	1.58538	112.426
5	B	6.71591	4.11814	0.00046	4.11839	1.58551	112.435
6	B	5.91556	3.62727	0.00067	3.62763	1.58555	112.438
7	C	5.49323	3.36782	0.00042	3.36805	1.58483	112.387
8	B	3.14416	1.92767	0.00044	1.92791	1.58513	112.408
9	C	7.58705	4.65143	0.00056	4.65173	1.58474	112.381
10	B	2.26738	1.38990	0.00030	1.39006	1.58444	112.359
11	B	5.93501	3.63936	0.00048	3.63962	1.58562	112.443
12	F	6.04122	3.70445	0.00084	3.70490	1.58578	112.454
13	D	4.07400	2.49779	0.00077	2.49821	1.58537	112.425
			Endreihe.				
14	E	9.00004	5.51844	0.00064	5.51879	1.58529	112.419
15	G	6.56891	4.02776	0.00061	4.02808	1.58534	112.423
16	G	7.12956	4.37074	0.00186	4.37174	1.58522	112.414
17	E	8.57291	5.25636	0.00080	5.25679	1.58522	112.415
18	G	7.76294	4.75854	0.00291	4.76011	1.58521	112.413
Total		109.3656			67.0628	1.58530	112.420
					Mittel	1.58529	112.419
					Mittel unter Ausschluß von 10 und 12	1.58535	112.421
					Mittel der Analysen 14—18	1.58526	112.417

Es macht nur wenig Unterschied, wie man die Ergebnisse behandelt. Das Endresultat ist, daß das Atomgewicht von Cadmium im wesentlichen = 112.42 (Cl = 35.457; Ag = 107.880); dies ist in genauer Übereinstimmung mit der früheren Untersuchung von Baxter, Hines und Frevert.

Während der Unterschied zwischen den am weitesten auseinanderliegenden Zahlen fast 0.1 Einheiten von Atomgewicht des Cadmiums beträgt, so wird dieser Unterschied fast auf die Hälfte vermindert, wenn man den höchsten und den niedrigsten Wert ausläßt. Überdies unterscheiden sich die letzten fünf Zahlen, die ohne Zweifel mit dem besten Material und nach Sammlung reicher Erfahrung mit dem Verfahren erhalten waren, voneinander nur um 0.010 Einheiten. Berücksichtigt man alle Umstände, so scheint der Mittelwert dieser letzten fünf Bestimmungen 112.417 uns nahezu das Endergebnis der Untersuchung darzustellen.

Es ist bemerkenswert, daß der niedrigste Wert der Tabelle 112.359, den man mit der kleinsten Chloridmenge erhielt, die bei irgendeinem der Versuche zur Anwendung kam, identisch ist mit dem höchsten Wert — 112.36 —, den Quinn und Hulett erhielten. Überdies wird auch ohne Korrektur für den Rückstand in dem Elektrolyten das mittlere Atomgewicht des Cadmiums aus unseren Versuchen 112.39.

Das mittlere Verhältnis von Cadmium zu Chlor bei den Analysen 14—18: 1.58526 — entspricht einem Prozentgehalt von 61.319 von Cadmium im Cadmiumchlorid, während Baxter, Hines und Frevert in dem Salz 38.681 % Chlor ermittelten. Die Summe dieser beiden Werte ist 100.000. Eine derartig genaue Übereinstimmung ist zum Teil Zufällen zuzuschreiben, denn ein Unterschied von 0.001 % würde nach irgendeiner der jetzt bekannten analytischen Methode nur außerordentlich schwer zu finden sein.

Zusammenfassung.

1. Die Kristallisation von Cadmiumbromid erwies sich als ein sehr wirksames und schnell ausführbares Verfahren zur Reinigung von Cadmiummaterial.

2. Eine abgeänderte Form der elektrolytischen Zelle mit Quecksilberkathode zur direkten Analyse von Chloridlösungen wird beschrieben.

3. Der Prozentgehalt an Cadmium in wasserfreiem Cadmiumchlorid ergab sich zu 61.319, während Quinn und Hulett nur 61.298 % fanden. Jener Prozentgehalt entspricht einem Atomgewicht des Cadmiums von 112.417 (Cl = 35.457); dieser Wert ist in völliger Übereinstimmung mit der früher von Baxter, Hines und Frevert gefundenen Zahl 112.418.

Die Analyse von Cadmiumbromid nach einem ähnlichen Verfahren wird jetzt in diesem Laboratorium ausgeführt, und die vorläufigen Ergebnisse bestätigen den höheren Wert für das Atomgewicht des Cadmiums. Das Verfahren soll auch auf die Analyse von anderen Metallhalogeniden angewendet werden.

Der Carnegie Institution of Washington und dem Elizabeth Thompson Science Fund sind wir für reichliche Unterstützung, durch die es ermöglicht wurde, die für die Untersuchung am besten geeigneten Apparate zu erhalten, zu großem Dank verpflichtet.

Cambridge, Mass., T. Jefferson Coolidge Chem. Laboratory of Harvard College, 12. November 1914.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1915.

Über die Spektren einiger Metallverbindungen.

Von G. Tammann.

(Mit 1 Tafel.)

Die Metallverbindungen, deren Kristallite einen großen Teil der Legierungen aufbauen, sind uns hauptsächlich im anisotropen Zustande bekannt. Daß ihre Moleküle auch im flüssigen und gasförmigen Zustande existenzfähig sind, ist selbstverständlich, nur ist ihr Dissoziationsgrad in diesen Zuständen wenig bekannt.

Die Arbeiten von E. Bornemann[1], der durch Bestimmungen des elektrischen Leitvermögens flüssiger Legierungsreihen Unterlagen zur Beurteilung des Dissoziationsgrads der Metallverbindungen im flüssigen Zustande beschaffte, haben gelehrt, daß der Dissoziationsgrad von Metallverbindungen mit größerer Bildungswärme in ihren Schmelzen nicht sehr erheblich ist.

v. Wartenberg[2] suchte den Dissoziationsgrad einiger Metallverbindungen in ihren Dämpfen zu bestimmen und fand, daß die Verbindung $MgZn_2$ im Dampf bei 1300°, also weit über der Temperatur ihres Schmelzpunktes 595°, völlig dissoziiert ist, während die Verbindung Na_3Hg bei 440° nicht erheblich dissoziiert ist.

Bei der relativ geringen Bildungswärme vieler Metallverbindungen ist eine starke Dissoziation bei ihrer Verdampfung zu erwarten. Es wäre aber auch möglich, daß bei sehr hohen Temperaturen die Bildung bisher unbekannter Metallverbindungen eintritt, nämlich die endothermer Verbindungen oder solcher, deren Bildungsgeschwindigkeit bei dem Schmelzpunkte der höher schmelzenden Komponente noch sehr gering ist. Die Existenz solcher Metallverbindungen würde am leichtesten durch Vergleich der Spektren der Dämpfe ihrer Komponenten mit den ihrer Mischungen aufgefunden werden. Auch über den Dissoziationsgrad der bekannten Metallverbindungen könnte ein Vergleich der Spektren der Dampfmischungen mit denen der reinen Metalle etwas lehren. Allerdings wäre bei der Deutung der diesbezüglichen Resultate mit Vorsicht zu verfahren. Am leichtesten zu deuten wären die Beziehungen der Spektren von Metallverbindungen zu denen ihrer Komponenten,

[1] *Metallurgie* **7**, (1910) 396, 730 u. 755; **9**, (1912) 473 u. 505; *Ferrum* **11** (1914) 276.
[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **20** (1914), 443.

wenn die Verdampfung in einem indifferenten Gase vorgenommen würde. Hierbei stößt man aber auf gewisse Schwierigkeiten.

Schon Wheatstone und Ångström[1] haben die Funkenspektren von Amalgamen und Legierungen (Messing) untersucht und gefunden, daß gleichzeitig die Spektren der Bestandteile dieser Legierungen erschienen.

Läßt man den Funken zwischen Messingelektroden in verdünnten Gasen überspringen, so erhält man außer dem Cu- und Zn-Spektrum noch die Gasspektren. Es werden also, wenn man die Wirkung von Luft auf die Metalldämpfe auszuschalten sucht, die Spektren besonders kompliziert und der Vergleich derselben nur bei hoher Dispersion möglich. Derselben Schwierigkeit steht man bei der Verdampfung der Metalle in verdünnten indifferenten Gasen durch den Lichtbogen gegenüber. Die Gase übernehmen dann den Elektrizitätstransport, leuchten, und neben dem lichtstärkeren Gasspektrum verschwindet das Spektrum des winzigen Lichtbogens. Im Wasserstoff von gewöhnlichem Druck kann ein Lichtbogen nur auf sehr kurze Zeit und von geringer Lichtstärke erzeugt werden. Sucht man ihn durch noch so vorsichtige Entfernung der Elektroden zu verlängern, so verlischt er. Im Stickstoff kann ein Lichtbogen von hinreichender Lichtstärke schon viel leichter hergestellt werden; hierzu ist allerdings ein besonderes Gefäß, in dem die Elektroden eingeschlossen sind, notwendig. Aber durch die bei der Metallverdampfung sich bildenden Wolken wird die photographische Aufnahme der Spektren wesentlich erschwert, auch wenn das Fenster des Gefäßes an einem längeren Seitenrohre angebracht ist, so daß am Fenster selbst keine Kondensation stattfindet.

Aus diesen Gründen mußte schließlich die Verdampfung der Metalle doch in Luft unter starker Oxydbildung vorgenommen werden.

Um die Spektren der Metallverbindungen mit denen ihrer Komponenten bequem vergleichen zu können, wurden die betreffenden Spektren mittels eines Quarzspektrometers von H. Krüss in Hamburg bei verschiedener Belichtungsdauer photographiert. Die betreffenden Metallstücke wurden in Fassungen gebracht, die mittels einer Schraube einander genähert oder voneinander entfernt werden konnten, und der Lichtbogen bei denselben Strombedingungen (35 Volt und 4.5 Amp.) etwa 4 cm lang gezogen. Die Spektren etwa gleicher Lichtwirkung auf der photographischen Platte wurden

[1] Kayser, Handbuch der Spektroskopie I, S. 210.

darauf für eine Metallverbindung und ihre Komponenten kopiert. Die so erhaltenen Positive werden ausgeschnitten und so untereinander geklebt, daß die Linien der Spektra der Metallverbindungen mit denen ihrer Komponenten zusammen fielen. Tafel III gibt eine Kopie dieser Zusammenstellungen wieder; die Belichtungszeit ist bei jedem Spektrum angegeben.

Herrn Kollegen Karl Runge verdanke ich die Identifizierung der Mg-Linien, deren Wellenlängen in $\mu\mu$ den einzelnen Mg-Linien beigeschrieben ist. Die Linien: 518, 383, 333 und 309 sind bei größerer Dispersion dreifache Linien.

Die betreffenden Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen ihrer Komponenten hergestellt. Läßt man den Bogen zwischen den beiden Metallen der betreffenden Verbindung sich bilden, so sollte sich bei Verdampfung der beiden Metalle die Verbindung ebenfalls in einer Menge bilden, die dem betreffenden Dissoziationsgleichgewicht bei der Temperatur des Lichtbogens entspricht. Es müßte also gleichgültig sein, ob man den Bogen zwischen den beiden Metallen oder zwischen zwei Stücken ihrer Verbindung entstehen läßt. Weil aber die Temperatur der beiden Elektroden eine recht verschiedene ist und weil die Mischung der Dämpfe beider Metalle nicht gleichmäßig ist, findet man häufig in Lichtbogen beider Metalle die Intensität der Linien des einen Metalls erheblich größer als die des andern Metalls.

In Fig. 1 sind die Spektren der Dämpfe von Cu, Cu_3Sb und Sb zusammengestellt.[1] Vergleicht man die Linien des Dampfes von Cu_3Sb mit denen des Cu und Sb, so sieht man, daß dem Spektrum dieser Verbindung keine Linie des Cu und Sb fehlt, und daß das Spektrum dieser Verbindung auch keine Linien enthält, welche nicht in den Spektren der Komponenten enthalten sind. Einige Linien des Cu und Sb fallen allerdings bei der geringen Dispersion der Spektra so nahe zusammen, daß man zweifeln könnte, ob die ersten Linien (links) des Sb im Cu_3S-Spektrum vorkommen.

Auch das Spektrum der Legierung Zn_3Cu_2 ist die Summe der Spektren von Zn- und Cu-Dampf, und dasselbe gilt für die Legierung NiSb.

Wenn das Spektrum einer Metallverbindung die Summe der

[1] Im rechten ultravioletten Teile des Spektrums sind die schwachen Linien des Negativs auf der Kopie undeutlich auskopiert; sucht man diese deutlicher zu erhalten, so werden die Linien im sichtbaren Teile undeutlicher.

Spektren ihrer Komponenten ist, so darf man mit einiger Wahrscheinlichkeit behaupten, daß die Dissoziation im Dampfe der Verbindung eine ziemlich weitgehende ist, vorausgesetzt, daß die Moleküle der Verbindung und ihrer Komponenten im Dampf sich entsprechend ihren Konzentrationen am Elektrizitätstransport beteiligen. Der Schluß auf fast vollständige Dissoziation der Verbindung wird durch die Beobachtung gestützt, daß Abweichungen vom Summationsgesetz nur dann auftreten, wenn die Bildungswärme wie bei den folgenden Verbindungen besonders groß ist.

Fig. 2 gibt die Spektren von Mg, Sb und einer Legierung mit 30% Sb wieder. Die Verbindung Mg_3Sb_2 enthält 76.7% Sb, die angewandte Legierung enthielt also neben der Verbindung Mg_3Sb_2 einen erheblichen Überschuß von Mg. Im Spektrum der Legierung sind die Mg-Linien fast ebenso lichtstark wie die des Mg-Spektrums und die Sb-Linien sind erheblich lichtschwächer als im Sb-Spektrum, weil das Licht der Legierungsdämpfe kürzere Zeit auf die Platte als das der Sb-Dämpfe wirkte und weil die Legierungsdämpfe relativ Mg-reicher waren.

Bei a_1 sind im Legierungs-Spektrum zwei Linien sichtbar, die den Mg- und Sb-Spektren fehlen. Die Mg-Linie 383 ist im Legierungs-Spektrum erheblich verbreitert und vielleicht noch heller als der längeren Expositionszeit bei der Aufnahme des Legierungsspektrums entspricht. Bei a_2 fehlen zwei Sb-Linien dem Legierungsspektrum.

Linien, welche im Legierungsspektrum auftreten, in dem der Komponenten aber fehlen, können von Beimengungen herrühren, die beim Zusammenschmelzen der Legierung aus den Gefäßen, in denen diese Operation vorgenommen wurde, aufgenommen wurden. Die untersuchten Mg-Legierungen wurden in schwer schmelzbaren Jenenser Röhren hergestellt, wobei das Einwandern von Si, Ca und K in die Legierung nicht zu vermeiden ist. Ob die Linien bei a_1 dem K oder Ca entsprechen, oder ob sie dem Legierungsspektrum eigentümlich sind, wäre nur durch Untersuchung des Spektrums bei stärkerer Dispersion zu entscheiden.

Fig. 3. Die Verbindung Bi_2Mg_3 enthält 85.1% Bi, die Legierung, deren Spektrum im Vergleich mit dem von Bi und Mg wiedergegeben ist, enthielt nur 50% Bi, in ihr war also ein Mg-Überschuß vorhanden.

Von den Linien des Bi-Spektrums sind in dem Spektrum der Legierung die Linien bei a_1, a_2 und a_3 stärker geschwächt als die

anderen Bi-Linien. Bemerkenswert ist die Umkehr der Mg-Linie 285.2 im Legierungsspektrum. Die dunkle Linie im Legierungsspektrum teilt die Mg-Linie 285.2 in zwei Teile.

Herr Kollege K. Runge äußerte, als er die Fig. 3 sah, sogleich die Vermutung, daß die dunkle Linie im Legierungsspektrum die Umkehr der Mg-Linie 285.2 sei, da diese Mg-Linie besonders leicht die Umkehr zeigt. Auch im Atlas der Emissionsspektren von Hagenbach und Konen 1905 ist die Linie des Mg 285.2 von einer sehr feinen dunklen Linie geteilt. Wegen zu kleiner Dispersion ist diese Teilung der Linie 285.2 des reinen Mg-Dampfes nicht zu sehen, im Legierungsdampfe wird sie aber außerordentlich auffällig.

Fig. 4. Das Spektrum der Legierung, bestehend aus den Kristalliten der Verbindung Mg_2Sn unterscheidet sich von dem ihrer Komponenten durch das Fehlen der Sn-Linien bei a_1 und a_2.

Durch die kräftige Umkehr der Mg-Linie 285.2 ist das Legierungsspektrum in dieser Gegend scheinbar stark verändert. Die Gegenwart von Bi und Sn nicht aber die von Sb begünstigen die Umkehr der Mg-Linie 285.2 sehr bedeutend. Hieraus kann natürlich nicht auf die Gegenwart einer Sn- bzw. Bi-Verbindung im Dampf der betreffenden Legierungen geschlossen werden.

Es sind also die Spektren der Metallverbindungen im allgemeinen Summen der Spektren ihrer Komponenten, bei den Metallverbindungen mit kleinen Bildungswärmen scheint das genau zuzutreffen, bei den Metallverbindungen mit größeren Bildungswärmen treten aber Abweichungen vom Summationsgesetz auf, welche darin bestehen, daß einzelne Linien im gemischten Dampf fehlen und daß bei einer zur Umkehr besonders geneigten Linie, der Mg-Linie 285.2, die Umkehr durch Bi und Sn stark, durch Sb wenig oder gar nicht begünstigt wird. Zur Erkennung von Metallverbindungen in gemischten Metalldämpfen ist die Spektralanalyse nicht besonders geeignet. Wahrscheinlich weil der Elektrizitätstransport hauptsächlich von den Dissoziationsprodukten der Metallverbindungen übernommen wird und weil bei der Verbrennung der Metallverbindungen das Oxydationsspektrum jeder Komponente und nicht das der Verbindung selbst sichtbar wird.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 1915.

Über die Ferrisalze von ein- und mehrbasischen organischen, nicht substituierten, Säuren.

Von R. F. Weinland und Fr. Paschen.

Bei den Chromiacetaten wurde zum ersten Male die Beobachtung gemacht, daß ein dreiwertiges Schwermetall mit einer Carbonsäure ein mehrkerniges, eigentümlich zusammengesetztes Kation zu bilden vermag. Dieses besteht aus drei Atomen Chrom und sechs Essigsäureresten:

$$[Cr_3(CH_3COO)_6].$$

So geschrieben erscheint dieses Kation als dreisäurig, es tritt zwar so auf, aber im ganzen selten. In der Regel ist es ein- oder zweisäurig und enthält dann noch zwei bzw. eine Hydroxylgruppe. Einsäurig ist es z. B. im Chlorid und in dem sehr charakteristischen Chloroplatinat:

$$\left[\begin{matrix}Cr_3(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl + 8\,H_2O;\quad \left[\begin{matrix}Cr_3(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]{}^1/_2\,PtCl_6 + 5\,H_2O,$$

sowie in zahlreichen anderen Salzen[1]; zweisäurig im Chloridacetat und dreisäurig im Bichromatacetat und im Triacetat[1]:

$$\left[\begin{matrix}Cr_3(CH_3COO)_6\\(OH)\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\Cl\end{matrix} + 4\,H_2O;\quad \left[Cr_3(CH_3COO)_6\right]\begin{matrix}Cr_2O_7\\CH_3COO\end{matrix} + 2\,H_2O;$$

$$[Cr_3(CH_3COO)_6](CH_3COO)_3 + 3H_2O.$$

Es ist natürlich dasselbe, wenn man die Verbindungen als Salze einer Hexaacetato-trichromibase bezeichnet:

$$[Cr_3(CH_3COO)_6](OH)_3.$$

Diese Basen bilden außer der Essigsäure noch zahlreiche andere Fettsäuren.[2]

Später hat dann der eine von uns in Gemeinschaft mit E. Guss-

---

[1] Weinland in Gemeinschaft mit M. Fiederer, Th. Schumann und P. Dinkelacker, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1908), 3236; **42** (1909), 2997. — A. Werner, ebenda **41** (1908), 3447.

[2] A. Werner l. c. 3450. — Weinland und Höhn, *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 158.

MANN[1] festgestellt, daß die analoge Hexaacetato-triferribase den gewöhnlichen roten Ferriacetaten zugrunde liegt. Diese stellen Acetate jener Base vor, welche sich daher in den tiefroten Lösungen befindet, die man aus Ferrisalzen und Alkaliacetaten oder aus Ferrihydroxyd und Essigsäure erhält. Die Bildung des tiefroten Hexaacetato-triferrikations ist die Ursache der bekannten Reaktion der Essigsäure mit Eisenchlorid. Wir erwähnen von dieser Base das ziegelrote Monoacetat und das charakteristische, orangerote Chloroplatinat:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] CH_3COO + 1\,H_2O;\quad {}^1/_2\,PtCl_6 + 5\,H_2O.$$

Man erhält das erstere Salz aus einer Lösung von Ferrihydroxyd in Essigsäure, das zweite aus einer beliebigen, konzentrierten Ferriacetatlösung (s. oben) auf Zusatz von Platinchloridchlorwasserstoffsäure. Es ist isomorph mit dem oben S. 81 angeführten Chloroplatinat der Hexaacetato-trichromibase.

Auch die Alkalisalze der anderen niederen Fettsäuren geben mit Eisenchlorid bekanntlich eine tiefrote Färbung. Bis jetzt ist von der Ameisensäure nachgewiesen, daß den roten Ferriformiaten[2] die der Hexaacetato-triferribase entsprechende Formiatobase zugrunde liegt. Aber man wird unbedenklich die analoge komplexe Ferribase in den roten Lösungen der Eisensalze auch der anderen Fettsäuren annehmen dürfen.[3]

Daß auch schwerlösliche Ferrisalze organischer Säuren diese Base als Kation enthalten können, hat der eine von uns in Gemeinschaft mit A. HERZ[4] bei den Ferribenzoaten nachgewiesen. Von der Hexabenzoato-triferribase lassen sich ausgezeichnet kristallisierte Salze mit beliebigen Säuren darstellen. Wir erwähnen ein Chloroplatinat, ein Perchlorat, ein Monobenzoat, ein Perchloratbenzoat, ein Dibenzoat und ein Tribenzoat:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] {}^1/_2\,PtCl_6 + 2\,H_2O;\quad ClO_4 + 3\,H_2O;\quad C_6H_5COO + 2{}^1/_2\,H_2O;$$

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5COO)_6\\(OH)\end{matrix}\right] \begin{matrix}ClO_4\\C_6H_5COO\end{matrix} + H_2O;\quad (C_6H_5COO)_2;\quad [Fe_3(C_6H_5COO)_6](C_6H_5COO)_3.$$

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3881; *Z. anorg. Chem.* **66** (1910), 157; **67** (1910), 250.

[2] BELLONI, *Arch. Pharm.* **247** (1909), 123. — WEINLAND und H. REIHLEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46** (1913), 3144.

[3] Wobei es allerdings möglich ist, daß auch weniger als sechs Säurereste im Kation enthalten sind (s. u. S. 86 u. 100).

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **45**, (1912), 2662.

Die Ferrisalze der bisher untersuchten, nicht substituierten Monocarbonsäuren stellen somit durchweg Salze der wiederholt genannten komplexen Base aus drei Eisenatomen und sechs[1] Säureresten mit der betreffenden organischen Säure vor.

Dagegen bilden die niederen Glieder der Dicarbonsäuren, nämlich die Oxalsäure und die Malonsäure, wie schon seit längerer Zeit bekannt ist, mit Eisen komplexe Anionen, d. h. Säuren. Die komplexen Anionen der Oxalsäure und Malonsäure enthalten auf ein Atom Eisen zwei oder drei Säurereste, sie sind also einfacher zusammengesetzt als die komplexen Kationen. Sie stellen ein- oder dreibasische Säuren vor. Die einbasischen sind olivenbraun, die dreibasischen grün gefärbt; wir führen die Kaliumsalze an[2]:

$$[Fe(C_2O_4)_2]\,K + 2.5\,H_2O;\quad [Fe(C_2O_4)_3]K_3 + 3\,H_2O.$$

Die einzige nicht substituierte Monocarbonsäure, die mit Eisen sowohl ein komplexes Anion, als das Triferri-Kation bildet, ist die Ameisensäure, wie der eine von uns in Gemeinschaft mit H. Reihlen[3] gefunden hat. Das komplexe Anion enthält auf ein Atom Eisen sechs Ameisensäurereste und ist daher dreibasisch. Da es außerdem blaßgrün gefärbt ist, ist es dem Anion der Trioxalato-ferrisäure (s. oben) in jeder Hinsicht an die Seite zu stellen. Wir erwähnen das Natriumsalz:

$$[Fe(HCOO)_6]Na_3.$$

Wir bemerken noch, daß die roten Ferriformiate, welche man aus Eisenchlorid und Natriumformiat bekommt, beide Komplexe enthalten, daß sie also Salze der Hexaformiatoferrisäure mit der Hexaformiato-triferribase vorstellen, z. B.:

$$[Fe(HCOO)_6]\left[\begin{matrix}Fe_3(HCOO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]_3 + 14\,H_2O;$$

man ersieht hieraus, wie verwickelt Eisensalze zusammengesetzt sein können.

Eisensalze substituierter organischer Säuren sind bis jetzt im wesentlichen nur von einigen Oxysäuren untersucht

---

[1] Oder auch weniger (s. S. 86 u. 100).

[2] Eder und Valenta, *Monatshefte f. Chemie* **1** (1880), 763. — A. Rosenheim und L. Cohn, *Z. anorg. Chem.* **11** (1896), 214.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46** (1913), 3144.

worden. Die Glycolsäure und die Weinsäure bilden, wie PAIRA[1] fand, komplexe Anionen, deren Zusammensetzung aus den Formeln der folgenden Salze hervorgeht:

$$\left[Fe\begin{pmatrix}CH_2O\\COO\end{pmatrix}_2\right]K + H_2O;\quad [FeC_4H_2O_6]Na + 5H_2O\,.$$

Der Komplex der Glycolsäure ist grün, der der Weinsäure ist gelb.

Was die Ferrisalze substituierter aromatischer Säuren betrifft, so ist bis jetzt nur über diejenigen der drei Oxybenzoesäuren gearbeitet worden.[2] Alle drei bilden die Triferri-hexaoxybenzoatobase, die Salicylsäure aber außerdem zwei komplexe Anionen, und zwar eines mit zwei, das andere mit drei Salicylsäureresten auf ein Atom Eisen:

$$\left[Fe\left(C_6H_4\begin{matrix}COO\\O\end{matrix}\right)_2\right]K + 4H_2O$$

Kaliumsalz der Disalicylato-ferrisäure;

$$\left[Fe\left(C_6H_4\begin{matrix}COO\\O\end{matrix}\right)_3\right]K_3 + 1^1/_2H_2O$$

Kaliumsalz der Trisalicylato-ferrisäure.

Wir erwähnen noch, daß die bekannte Salicylsäure-Eisenchloridreaktion wahrscheinlich auf der Bildung von Ferrisalzen der Disalicylato-ferrisäure beruht.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, daß die Eisenverbindungen der organischen Säuren, soweit sie bis jetzt untersucht sind, entweder das komplexe Kation aus drei Eisenatomen und sechs (oder weniger)[3] Säureresten oder komplexe Anionen enthalten. Salze der Hexaquo-ferribase, welche z. B. im Ferrinitrat,

$$[Fe(H_2O)_6](NO_3)_3,$$

enthalten ist, kennt man bis jetzt von organischen Säuren nicht, ebensowenig Acido-Aquo-Salze, welche etwa dem gewöhnlichen grünen Chromchloridhydrat entsprächen:

$$\left[Cr\begin{matrix}Cl_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right]Cl + 2H_2O\,.$$

Die vorliegende Abhandlung enthält die Ergebnisse einer Untersuchung darüber, ob auch die Ferrisalze höhermolekularer, nicht substituierter Monokarbonsäuren mit

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **47** (1914), 1773.

[2] WEINLAND und A. HERZ, *Ann. Chem.* **400** (1913), 219.

[3] s. S. 86 u. 100.

offener Kette oder mit beliebigen Ringen das komplexe Kation aus drei Eisenatomen und sechs (oder weniger) Säureresten enthalten, und ferner darüber, was für Komplexe einige höhere Dikarbonsäuren der Fettreihe und einige aromatische Dikarbonsäuren, sowie Trikarbonsäuren, mit Eisen bilden.

Die Säuren, deren Ferriverbindungen wir darstellten, sind die folgenden: *α*-Naphtoesäure, Zimtsäure, Brenzschleimsäure, 2-Phenylchinolin4-karbonsäure, Laurinsäure, ferner die *o*-, *i*- und Terephtalsäure, Kampfersäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure und Maleinsäure, endlich die Hemimellithsäure und Akonitsäure; außerdem haben wir die einfachen Ferrioxalate, welche Eder und Valenta[1] beschrieben haben, darzustellen versucht.

I. Ferrisalze der *α*-Naphtoesäure.

Die Ferrisalze der *α*-Naphtoesäure gleichen im wesentlichen denen der Benzoesäure.[2] Versetzt man eine Lösung von Natriumnaphtoat mit Eisenchlorid, so erhält man, wie bei der Benzoesäure, einen orangegelben, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag. Wäscht man diesen mit heißem Wasser so lange, bis er von der gleichzeitig ausgeschiedenen Naphtoesäure (s. unten) befreit ist, so zeigt er, wie das so dargestellte Ferribenzoat, das Verhältnis 3 Fe : 7 Naphtoesäure. Dieses Naphtoat ist hiernach basisch und nach folgender Gleichung entstanden:

$$3\,FeCl_3 + 9\,C_{10}H_7COONa + 2\,H_2O = Fe_3(C_{10}H_7COO)_7(OH)_2 + 2\,C_{10}H_7COOH + 9\,NaCl.$$

Die bei dieser Reaktion freiwerdende Naphtoesäure mengt sich, da sie in kaltem Wasser schwer löslich ist, dem Niederschlage des Ferrinaphtoates bei.

Das Ferrinaphtoat ist wie das Ferribenzoat in Wasser schwer löslich, dagegen löslich in organischen Lösungsmitteln. Um das diesem Naphtoat zugrunde liegende Kation kennen zu lernen, suchten wir Salze desselben mit anorganischen Säuren darzustellen. Dies gelang mit der Salpetersäure und mit der Überchlorsäure durch Zusatz dieser Säuren zur alkoholischen Lösung des Ausgangsnaphtoates (s. die Einzelheiten im experimentellen Teil). Die Zusammensetzung dieser gut kristallisierten, rotbraunen Salze ent-

---

[1] *Monatshefte f. Chemie* **1** (1880), 763.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **45** (1912), 2662.

spricht folgenden Formeln:

$$Fe_3(C_{10}H_7COO)_6(NO_3)(OH)_2 + 2H_2O;$$
$$Fe_6(C_{10}H_7COO)_{13}(ClO_4)_2(OH)_3.$$

Es ist ersichtlich, daß diesen Salzen das Kation

$$[Fe_3(C_{10}H_7COO)_6]$$

zugrunde liegt. Es ist durchaus analog demjenigen der Ferrisalze der niederen Fettsäuren und der Benzoesäure. Das erste Salz ist hiernach das Nitrat der Hexanaphtoato-triferribase:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_{10}H_7COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] NO_3 + 2H_2O;$$

das zweite ist eine Doppelverbindung von einem Mol. Perchlorat mit einem Mol. Perchlorat-naphtoat dieser Base:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_{10}H_7COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] ClO_4 + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_{10}H_7COO)_6\\OH\end{matrix}\right] \begin{matrix}ClO_4\\C_{10}H_7COO\end{matrix}.$$

Derartige Doppelverbindungen wurden auch früher bei den Triferribasen und Trichromibasen häufig beobachtet, es existiert z. B. ein diesem Perchlorat-naphtoat völlig entsprechendes Perchlorat-benzoat.

Man kann unbedenklich annehmen, daß dem Ausgangsnaphtoat dasselbe Kation zugrunde liegt, und daß dieses hiernach das Mononaphtoat der Hexanaphtoato-triferribase vorstellt:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_{10}H_7COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] C_{10}H_7COO.$$

Aus einer Lösung des Ausgangsnaphtoates in Aceton erhielten wir ein braunrotes, oktaedrisches Salz, welches auf 6 Atome Eisen 13 Naphtoesäurereste enthält:

$$Fe_6(C_{10}H_7COO)_{13}(OH)_5 + 6H_2O.$$

Das Ausgangsnaphtoat hat also hierbei Naphtoesäure verloren. Dies war seinerzeit auch beim Umkristallisieren des Ausgangsferribenzoates aus Aceton (u. Alkohol) beobachtet worden.[1] Dort wurde ein dem obigen Naphtoat analoges Benzoat aufgefunden, aber unter bestimmten Bedingungen entstanden Benzoate, welche an Benzoesäure sogar noch ärmer waren, nämlich eines mit sechs und eines mit vier Benzoesäureresten auf drei Eisenatome:

$$Fe_3(C_6H_5COO)_6(OH)_3 + {}^1/_2H_2O;\ Fe_3(C_6H_5COO)_4(OH)_3O.$$

In diesen Benzoaten müssen Kationen vorhanden sein, welche auf

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **45** (1912), 2667.

drei Eisenatome weniger als sechs Benzoesäurereste enthalten; es ließ sich allerdings nicht feststellen, ob bei dem Ferribenzoat 3:6 das Kation fünf oder vier Benzoesäurereste enthält. Wir haben damals fünf angenommen und das Salz 6:13 als Doppelverbindung von einem Mol. Monobenzoat der Pentabenzoatobase mit einem Mol. Monobenzoat der Hexabenzoatobase formuliert. Entsprechend wäre auch das obige Ferrinaphtoat zu schreiben:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_{10}H_7COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right] C_{10}H_7COO + \left[\begin{matrix}Fe_3C_{10}H_7COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] C_{10}H_7COO + 6\,H_2O\,.$$

Bei den Ferribenzoaten war es möglich gewesen, durch Erhitzen des Ausgangsbenzoates mit überschüssiger Benzoesäure in organischen Lösungsmitteln kristallisierte Benzoate der Hexabenzoatobase darzustellen. Es ist möglich, daß man auf diese Weise auch kristallisierte Naphtoate der Hexanaphtoatobase erhalten kann. Wir haben aber keine diesbezüglichen Versuche angestellt, da die Darstellung dieser Naphtoate zur Kenntnis der Konstitution der Ferrinaphtoate nichts beiträgt.

Aus allem ist ersichtlich, daß die Ferrinaphtoate ebenso konstituiert sind, wie die Ferrisalze der früher untersuchten Monokarbonsäuren, daß sie somit ein Kation aus drei Eisenatomen und sechs bzw. weniger Naphtoesäureresten enthalten.

II. Ferrisalze der Zimtsäure.

Durch Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung von zimtsaurem Natrium erhält man wie bei der Benzoesäure und Naphtoesäure einen in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag eines Ferricinnamylates, welches leuchtendgelb ist. Durch Waschen mit Wasser von der gleichzeitig ausgeschiedenen Zimtsäure befreit, zeigt es das Verhältnis 6Fe : 13 Zimtsäure, während dies bei der Benzoesäure und Naphtoesäure 3:7 war. Daß aber auch diesem Eisensalz ein Komplex mit 3Fe-Atomen zugrunde liegt, folgt daraus, daß man aus ihm mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung das rotbraune Chloroplatinat einer Cinnamylato-Eisenbase darstellen kann, welches eine analoge Zusammensetzung besitzt, wie das Chloroplatinat der Hexabenzoato(acetato)-triferribase (s. oben S. 82):

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5CH:CHCOO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] {}^1/_2\,PtCl_6 + 1\,H_2O\,.$$

Des weiteren konnten aus dem Ausgangscinnamylat mit Salpeter-

säure und Überchlorsäure ein Nitrat und ein Perchlorat (beide braunrot) erhalten werden, welche wir sogleich mit der Hexacinnamylatobase formulieren, da diese in ihnen enthalten ist, wie aus der Zusammensetzung des Chloroplatinats hervorgeht:

$$\begin{bmatrix} Fe_3(C_6H_5CH:CHCOO)_6 \\ (OH) \end{bmatrix} \begin{matrix} NO_3 \\ C_6H_5CH:CHCOO + 4\,H_2O \end{matrix};$$

$$3\begin{bmatrix} Fe_3(C_6H_5CH:CHCOO)_6 \\ (OH)_2 \end{bmatrix} ClO_4 + \begin{bmatrix} Fe_3(C_6H_5CH:CHCOO)_6 \\ (OH)_3 \end{bmatrix} \begin{matrix} C_6H_5CH:CHCOO \\ +\,15\,H_2O\,. \end{matrix}$$

Das erstere Salz ist ein Nitratcinnamylat der Base; derartige Salze welche im Anion einen anorganischen und einen organischen Säurerest enthalten, sind bei diesen Basen häufig. Das andere Salz ist eine Verbindung von drei Molekülen des Perchlorats der Base mit einem Molekül des Monocinnamylats derselben. Solche hochmolekulare, aus vier Molekülen der einfachen Salze der Base bestehende Verbindungen waren auch früher bei den Benzoaten[1] beobachtet worden.

Es ist somit erwiesen, daß auch ungesättigte Säuren, wie die Zimtsäure, den Komplex aus drei Eisenatomen und sechs Säureresten mit Leichtigkeit bilden.

Das Ausgangscinnamylat zeigt das Verhältnis 6:13, wie es bei demjenigen Ferrinaphtoat gefunden wurde, welches aus dem Ausgangsnaphtoat durch Umkristallisieren aus Aceton entsteht (s. oben S. 86). Wir waren bei diesem Naphtoat zum Schluß gekommen, daß es gleichzeitig Hexanaphtoato- und Pentanaphtoatobase enthält, und wir sehen demgemäß das analoge Cinnamylat mit dem Verhältnis 6 Fe : 13 Zimtsäure als eine Verbindung von einem Mol. Monocinnamylat der Hexabase mit einem Mol. Cinnamylat der Pentabase an:

$$\begin{bmatrix} Fe_3(C_6H_5CH:CHCOO)_6 \\ (OH)_2 \end{bmatrix} C_6H_5CH:CHCOO + \begin{bmatrix} Fe_3(C_6H_5CH:CHCOO)_5 \\ (OH)_3 \end{bmatrix}$$
$$C_6H_5CH:CHCOO + xH_2O\,.$$

Das Nitrat ist jedoch an Zimtsäure reicher, als das Ausgangscinnamylat; dies kommt entweder dadurch zustande, daß ein Teil von diesem völlig zersetzt wird oder dadurch, daß andererseits Kationen entstehen, die an Zimtsäure ärmer sind, deren Cinnamylate aber in Lösung bleiben. Dies war auch schon früher bei dem Benzoat der Tribenzoato-triferribase[2]

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **45** (1912), 2666.

[2] l. c. S. 2669.

$$\left[\begin{matrix}(C_6H_5COO)_3\\ Fe_3(OH)_3\\ O\end{matrix}\right] C_6H_5COO$$

beobachtet worden; dieses gibt nämlich mit Überchlorsäure das Perchlorat der Hexabase.

Durch Erhitzen des amorphen Ausgangscinnamylates mit einer Lösung von Zimtsäure in absolutem Alkohol unter Zusatz von überschüssiger Zimtsäure erhält man ein mikrokristallinisches, dunkelgelbes Ferricinnamylat mit dem Verhältnis von etwa 9 Fe : 20 Zimtsäure. Hierbei hat sich also Hexacinnamylatobase aus der Pentabase gebildet, aber der Körper enthielt noch immer von der letzteren.

Kocht man andererseits das Ausgangscinnamylat mit Aceton ohne Zusatz von Zimtsäure, so erhält man ein braunes Cinnamylat, welches wesentlich ärmer an Zimtsäure ist als der Ausgangskörper. Es ist aber keine einheitliche Verbindung, denn seine Zusammensetzung schwankt zwischen 1 Fe : 0.9 bis 1.25 Zimtsäure. Daß auch diesem sehr basischen Cinnamylat noch ein Komplex mit drei Eisenatomen zugrunde liegt, folgt daraus, daß es mit Überchlorsäure ein Perchlorat der Hexabase liefert, welches Verhalten auch das sehr basische Benzolat der Tribenzoato-triferribase zeigte (s. oben).

III. Ferrisalze der Brenzschleimsäure.

Versetzt man eine wässerige Lösung von brenzschleimsaurem Natrium mit Eisenchlorid, so erhält man einen rötlichgelben Niederschlag eines Ferrisalzes der Brenzschleimsäure vom Verhältnis 6 Fe : 13 Brenzschleimsäure. Wie man sieht, ist die Zusammensetzung genau analog der des durch Fällung erhaltenen Ferricinnamylates (S. 87) und eines Ferrinaphtoates (S. 86). Schon hieraus kann man schließen, daß auch diesem Ferrisalz komplexe Triferribasen zugrunde liegen. Daß dies wirklich der Fall ist, geht jedoch daraus hervor, daß man aus ihm mittels Überchlorsäure und Salzsäure in alkoholischer Lösung ein Perchlorat bzw. ein Chlorid der Hexapyromucato-triferribase darstellen kann. Das erstere stellt eine Verbindung von einem Mol. Perchlorat der Base mit einem Mol. Perchlorat-pyromucat derselben vor (I), das zweite das Chlorid der Base (II):

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_4H_3OCOO)_6\\ (OH)_2\end{matrix}\right] ClO_4 + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_4H_3OCOO)_6\\ OH\end{matrix}\right] \begin{matrix}ClO_4\\ C_4H_3OCOO\end{matrix} + 5\,H_2O;$$

I

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_4H_3OCOO)_6\\ (CH)_2\end{matrix}\right] Cl + 3\,H_2O.$$

II

Derartige Doppelverbindungen wie dieses Perchlorat-pyromucat treten bei diesen Basen oft auf, z. B. beim Perchlorat der Naphtoatobase (S. 86).

Das Ausgangspyromucat ist hiernach wie das entsprechende Cinnamylat (s. oben S. 87) eine Verbindung von einem Mol. Pyromucat der Hexabase mit einem Mol. Pyromucat der Pentabase:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_4H_3OCOO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] C_4H_3OCOO + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_4H_3OCOO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right] C_4H_3OCOO + xH_2O.$$

Aus der Lösung dieses Pyromucates in Alkohol scheidet sich ein Salz mit dem Verhältnis 3 Fe : 7 Brenzschleimsäure aus. Hieraus geht hervor, daß hierbei die eine Komponente des Ausgangssalzes, nämlich das Pyromucat der Pentabase, in Lösung bleibt. Dem neuen Salze kommt die Formel zu:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_4H_3OCOO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] C_4H_3OCOO + 1H_2O.$$

IV. Ferrisalze der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure.[1]

In der wässerigen Lösung des Natriumsalzes dieser Phenylchinolinkarbonsäure erzeugt Eisenchlorid einen weißlichen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen nach dem Trocknen graugelb ist. Dieses Ferrisalz zeigt das Verhältnis 3 Fe : 7 Säure und stellt sich damit an die Seite zahlreicher Ferrisalze organischer Säuren, wie z. B. der Essigsäure, Benzoesäure und Naphtoesäure, welche analog zusammengesetzt sind (s. oben S. 81, 82, 85). Man darf hieraus den Schluß ziehen, daß diesem Ferrisalz auch derselbe basische Komplex wie jenen zugrunde liegt. Dieser besteht aus drei Eisenatomen und sechs Säureresten, so daß ein Salz der Chinolinkarbonsäure von jenem Komplex vorliegt:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_{15}H_{10}NCOO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] C_{15}H_{10}NCOO + xH_2O.$$

Aus der Lösung des Salzes in Alkohol und wenig Salzsäure (S. 100) erhält man das Chlorid jener Base. Dieses ist allerdings reicher an Chlor als die bisher beobachteten Chloride dieser Basen, es enthält nämlich auf drei Atome Eisen vier Atome Chlor, während sonst nur Monochloride beobachtet wurden. Es ist wohl kein Zweifel, daß drei dieser vier Chloratome durch die Stickstoffatome der Chinolinkarbonsäure gebunden werden, die im Komplex noch basische Eigenschaften äußern. Die Formel dieses Chlorides ist folgende:

$$\left[\begin{matrix}(C_{15}H_{10}NCOO)_3\\Fe_3\\(C_{15}H_{10}N(HCl)COO)_3\\(OH)_2\end{matrix}\right] Cl + xH_2O.$$

[1] Unter dem Namen Atophan medizinisch benutzt.

V. Ferrilaurinat.

Natriumlaurinat gibt mit Eisenchlorid einen fleischroten Niederschlag. Wir lösten 10.0 g Laurinsäure ($^1/_{20}$ Mol) in einer Lösung von 2.6 g wasserfreiem Natriumkarbonat (etwas weniger als $^1/_{40}$ Mol) in etwa 800 g Wasser und fügten eine Lösung von 4.5 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ($^1/_{60}$ Mol) in etwa 200 g Wasser hinzu. Der fleischrote Niederschlag wurde durch Dekantieren chlorfrei gewaschen, abgesaugt, auf Ton gestrichen, bei 40° getrocknet und, um ihn von mitgefällter Laurinsäure zu befreien, mehrmals mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Hierbei färbte er sich etwas dunkler. Er enthielt auf 3 Atome Eisen 6.4 Laurinsäurereste (0.1832 g lieferten 0.0286 g $Fe_2O_3 = 11.2\%$ Fe; 0.2002 g lieferten 0.4488 g $CO_2 = 84.4\%$ $C_{12}H_{23}O_2$). Dieses Ferrilaurinat löst sich in Chloroform und Benzol. In Alkohol löst es sich erst nach Zusatz von anorganischer Säure, aber aus diesen Lösungen ließ sich kein kristallisierter Körper darstellen.

Die Zusammensetzung dieses Ferrilaurinats ist der der Ferrisalze anderer Monocarbonsäuren ähnlich, bei diesen wurden auf 3 Atome Eisen 7, 6,5 und 6 Säurereste gefunden. Es ist möglich, daß das Ferrilaurinat in Wirklichkeit das Verhältnis 3 : 6 zeigt:

$$Fe_3(C_{12}H_{23}O_2)_6(OH)_3,$$

daß ihm aber noch etwas Laurinsäure beigemengt war.

Daß dieses Ferrisalz ebenso wie die anderen konstituiert ist, ist wohl nicht zweifelhaft.

VI. Ferrisalze der drei Phtalsäuren.

Versetzt man eine Lösung von Natrium-o-Phtalat mit Eisenchlorid, so erhält man, wie bei der Benzoesäure und Naphtoesäure, einen rotbraunen Niederschlag von Ferriphtalat, welcher gründlich mit Wasser gewaschen das Verhältnis 1 Fe : 1 Phtalsäure zeigt. Dieses Phtalat ist im Gegensatz zum Ferribenzoat und -naphtoat so gut wie unlöslich in organischen Lösungsmitteln; dagegen wird es von Alkohol auf Zusatz von anorganischen Säuren mit tiefrotbrauner Farbe ohne Zersetzung gelöst, und aus diesen Lösungen scheiden sich beim Verdunsten des Alkohols sandig pulverförmige Körper aus, welche bei wiederholter Darstellung sich als einheitlich erwiesen. Ihre Analyse zeigte, daß sie eine Zusammensetzung haben, welche derjenigen der Ferrisalze der Monokarbonsäuren analog ist, wobei natürlich ein Phtalsäurerest zwei Monokarbonsäureresten ent-

spricht. Das Verhältnis des Nitrats ist 3 Fe : 3.5 Phtalsäure : 1 NO_3, dasjenige des Perchlorats 3 Fe : 3.33 Phtalsäure : 1 ClO_4. Die 3.5 Phtalsäurereste im Nitrat entsprechen, da die Phtalsäure zweibasisch ist, sieben Resten einer Monokarbonsäure. Hiernach zeigt das Nitratphtalat die bei den Ferrisalzen der Monokarbonsäuren oft beobachtete Zusammenstellung 3 : 7 : 1[1], und wir stehen nicht an, es auch wie diese konstituiert anzusehen, wobei das komplexe Kation an Stelle der sechs Monokarbonsäurereste drei Phtalsäurereste enthält:

$$\left[Fe_3\left(C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_3\right].$$

Das Verhältnis 3 Fe : 3.5 Phtalsäure : 1 NO_3 ist hiernach zu verdoppeln, und das Salz ist das Nitratphtalat jenes Kations:

$$\left.\begin{matrix}\left[Fe_3\left(C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}NO_3\\OOC\end{matrix}\\(OH)\\\left[Fe_3\left(C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}OOC\\NO_3\end{matrix}\\(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 8H_2O.$$

Das Perchlorat zeigt, wie oben angegeben, das Verhältnis 3 Fe : 3.33 Phtalsäure : 1 ClO_4; durch Verdreifachung erhält man 9 : 10 : 3. Das Salz enthält also dreimal das Kation:

$$\left[Fe_3\left(C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_3\right],$$

wodurch von den zehn Phtalsäureresten neun verbraucht werden; der zehnte befindet sich mit den drei ClO_4-Resten im Anion:

$$\left.\begin{matrix}\left[Fe_3\left(C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}ClO_4\\OOC\end{matrix}\\(OH)\\\left[Fe_3\left(C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}OOC\\ClO_4\end{matrix}\\(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + \left[Fe_3\left(C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_3\right]ClO_4 + 18H_2O.$$
$$(OH)_2$$

Für diese Konstitutionsauffassung der Ferriphtalate spricht ganz besonders die Tatsache, daß bei ihnen, wie bei den Ferrisalzen der Monokarbonsäuren, auf drei Eisenatome ein anorganischer Säurerest kommt.

In dem Ausgangsphtalat mit dem Verhältnis 1 Fe : 1 Phtalsäure (s. oben S. 91) möchten wir demgemäß auch ein komplexes Kation mit drei Eisenatomen annehmen; die Verbindung ist hiernach:

$$Fe_3\left(C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_3(OH_3) + xH_2O.$$

[1] Z. B. beim Nitrat-cinnamylat, oben S. 88.

Sie entspricht der Zusammensetzung nach dem früher dargestellten, gut kristallisierten Ferribenzoat[1] 3 Fe : 6 C_6H_5COO:

$$Fe_3(C_6H_5COO)_6(OH)_3.$$

Bei diesem waren wir zum Schlusse gekommen, daß es wahrscheinlich das Monobenzoat einer Pentabenzoatobase vorstellt:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_5COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO\,.$$

Sieht man auch das Ferriphtalat als Phtalat einer komplexen Base an, so kann diese nur aus drei Eisenatomen und zwei Phtalsäureresten bestehen, das Ausgangsphtalat ist hiernach das Monophtalat dieser Base:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}\left(C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_2\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_4(COO)_2 + xH_2O\,.$$

Beim Ferricinnamylat war es durch Erhitzen mit Zimtsäure in Alkohol gelungen, ein zimtsäurereicheres Cinnamylat darzustellen (s. oben S. 89). Dies war aber beim Ferriphtalat nicht der Fall, es löste sich zwar in einer Lösung von viel Phtalsäure in Alkohol in der Hitze, aber in dem aus dieser Lösung beim Erkalten ausgeschiedenen gelben Ferriphtalat war, nachdem wir es durch Waschen mit viel heißem Wasser von der beigemengten Phtalsäure völlig befreit hatten, das Verhältnis von Eisen zu Phtalsäure dasselbe wie im ursprünglichen Phtalat. Das Kation hatte also keine Phtalsäure aufgenommen. Die Formel dieses Phtalats ist:

$$\left[Fe_3\left(C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_2\right]C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix} + 3H_2O\,.$$

Daß aus diesem Kation mit zwei Phtalsäureresten unter der Einwirkung anorganischer Säuren ein solches mit drei Phtalsäureresten entsteht, ist nicht auffallend, denn dies war auch bei den an der organischen Säure ärmeren Kationen der Benzoesäure und Zimtsäure der Fall (S. 88). Dies rührt vermutlich daher, daß unter diesen Umständen die Salze der anorganischen Säuren mit der Hexabase schwerer löslich sind, als die mit der Penta- und den niedrigeren Basen.

Natriumisophtalat gibt mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrote Fällung. Wir lösten 4.5 g i-Phtalsäure ($^1/_{40}$ Mol) in einer Lösung von 2.65 g wasserfreiem Natriumkarbonat ($^1/_{40}$ Mol) in etwa 800 g Wasser und fügten eine Lösung von 4.45 g

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **45** (1912), 2667.

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ($^1/_{60}$ Mol) in etwa 200 g Wasser hinzu. Der mit Wasser chlorfrei gewaschene Niederschlag wurde bei 40—50° getrocknet. So enthielt er auf 3 Atome Eisen 4 i-Phtalsäurereste (0.1910 g lieferten 0.0356 g $Fe_2O_3 = 13.0\,\%$ Fe. — 0.2054 g lieferten 0.2406 g $CO_2 = 54.6\,\%$ $C_6H_4(COO)_2$). Wir erblicken in diesem Salze das i-Phtalat einer Tri-i-Phtalato-triferribase:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4COO)_2)_3\\OH\end{matrix}\right] C_6H_4(COO)_2 + x\,H_2O\,.$$

Dieses Ferri-i-Phtalat ist weder in Alkohol noch in anderen organischen Lösungsmitteln löslich. Fügt man zum Alkohol anorganische Säure hinzu (s. oben S. 91), so tritt völlige Zersetzung ein.

Die dunkelbraune Fällung von Natriumterephtalat mit Eisenchlorid gleicht durchaus derjenigen der beiden anderen Phtalsäuren, aber da die Terephtalsäure in Wasser und in organischen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich ist, konnte das Ferriterephtalat von ihr nicht befreit werden. Versuche durch Erhitzen desselben mit Alkohol und anorganischen Säuren, wie bei der o-Phtalsäure, zu Salzen der dem Terephtalat zugrunde liegenden Base mit anorganischen Säuren zu gelangen, führten nicht zum Ziele, da bei Zusatz von wenig anorganischer Säure keine Lösung eintrat, bei größerem Zusatz dieser Säuren aber völlige Zersetzung stattfand. Trotzdem halten wir es für wahrscheinlich, daß auch in diesem Ferrisalz ein komplexes Kation mit drei Eisenatomen vorhanden ist, da es dem der anderen Dikarbonsäuren durchaus gleicht und diese solche Kationen enthalten.

VII. Ferrisalze der Kampfersäure.

Das durch Versetzen einer Lösung von Natriumcamphorat mit Eisenchlorid gefällte, braunrote Ferricamphorat zeigte nach Beseitigung der Kampfersäure durch Waschen mit Wasser das Verhältnis 3 Fe : 4 Kampfersäure. Dies führt ohne weiteres zu der Annahme, daß man es hier mit dem Monocamphorat einer Tricamphorato-triferribase zu tun hat, welche der Triphtalatotriferribase durchaus entspricht:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_8H_{14}(COO)_2)_3\\(OH)\end{matrix}\right] C_8H_{14}(COO)_2 + x\,H_2O\,.$$

Zwar konnten wir aus diesem Camphorat durch Erhitzen mit Alkohol und anorganischen Säuren keine Salze jener Base darstellen, da das Ferricamphorat hierbei zersetzt wird, aber es gelang uns, der-

artige Salze auf andere Weise zu erhalten, so daß die obige Annahme über die Konstitution des gefällten Ferricamphorates als bewiesen gelten kann. Wir fanden nämlich, daß man aus einer Lösung von Kampfersäure in einer solchen von Ferrinitrat bzw. Ferriperchlorat in verdünntem Alkohol durch Zusatz von Wasser (s. die Einzelheiten im experimentellen Teil) derartige Salze jener Tricamphorato-triferribase als gelbrote Pulver fällen kann.

Das Perchlorat zeigt das Verhältnis 6 Fe : 9 Kampfersäure : 2 ClO_4. Schon aus dem bei diesen Verbindungen oft beobachteten Verhältnis 3 Fe : 1 ClO_4 darf man schließen, daß ein Perchlorat einer Triferribase vorliegt. Was die Zahl der zum Kation gehörigen Kampfersäurereste betrifft, so könnten es nach der Zusammensetzung der Verbindung vier sein. Da es aber bei dem Kation der Phtalsäure drei und bei den Monokarbonsäuren nie mehr als sechs waren, halten wir die Annahme für berechtigt, daß es auch bei der Kampfersäure nur drei sind, daß also die Verbindung ein saures Camphorat-perchlorat der Tricamphorato-triferribase vorstellt:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_8H_{14}(COO)_2)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}ClO_4\\OOCC_8H_{14}COOH\\OOC\!>\!C_8H_{14}\end{matrix}$$
$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_8H_{14}(COO)_2)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}OOC\!>\!C_8H_{14}\\OOCC_8H_{14}COOH\\ClO_4\end{matrix}\qquad + 15\,H_2O\,.$$

Hierfür spricht auch, daß das Kation des durch Fällung erhaltenen Ferricamphorats drei Kampfersäurereste enthält (s. oben).

Das Nitrat zeigt das Verhältnis 9 Fe : 13 Kampfersäure : 3 NO_3. Eisen und Salpetersäure stehen wiederum in dem bei diesen Verbindungen häufig auftretenden Verhältnis 3 : 1. Auch bei diesem Salze könnte seiner Zusammensetzung nach das Kation auf drei Eisenatome vier Kampfersäurereste enthalten, aber dies scheint uns aus den oben beim Perchlorat angeführten Gründen unwahrscheinlich, und das Salz ist daher als saures Camphoratnitrat der Tricamphorato-triferribase anzusehen:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_8H_{14}(COO)_2)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}NO_3\\OOCC_8H_{14}COOH\\OOC\!>\!C_8H_{14}\end{matrix}$$
$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_8H_{14}(COO)_2)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}OOC\!>\!C_8H_{14}\\NO_3\\OOC\!>\!C_8H_4\end{matrix}\qquad + 15\,H_2O\,.$$
$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_8H_{14}(COO)_2)_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}OOC\!>\!C_8H_4\\OOCC_8H_{14}COOH\\NO_3\end{matrix}$$

Bei diesen beiden Salzen ist bemerkenswert, daß die Base dreisäurig auftritt, was im ganzen bei diesen selten ist (s. oben S. 81).

VIII. Ferrisalze der Bernsteinsäure.

Der beim Versetzen einer Lösung von Natriumsuccinat mit Eisenchlorid entstehende rotbraune Niederschlag wird beim kurzen Stehen in der Fällungsflüssigkeit gelatinös. Er ist dann nicht mehr filtrierbar, und da ein so beschaffener Körper nicht einheitlich sein kann, haben wir ihn nicht weiter untersucht. Dagegen gelang es auf demselben Wege wie bei der Kampfersäure (S. 95), nämlich durch Einwirkung von Bernsteinsäure auf Ferrinitrat in alkoholischer Lösung, ein Ferrisuccinat-nitrat zu erhalten, welches wie das Ferrinitrat-phtalat (s. oben S. 92) zusammengesetzt ist und daher zu dieser Klasse von Verbindungen gehört. Es zeigt das Verhältnis 3 Fe : 3.5 Bernsteinsäure : 1 NO_3 und man wird ihm unbedenklich die analoge Konstitution wie dem Nitrat-phtalat zuschreiben dürfen, nämlich ein komplexes Kation von drei Eisenatomen und drei Bernsteinsäureresten darin annehmen können. Das Salz ist daher das Nitratsuccinat dieses Kations:

$$\begin{matrix}\left[\begin{matrix}Fe_3(C_2H_4(COO)_2)_3\\ OH\end{matrix}\right] NO_3\\ \left[\begin{matrix}Fe_3(C_2H_4(COO)_2)_3\\ OH\end{matrix}\right] OOC\end{matrix}\!\!>C_2H_4 + xH_2O.$$

Wie wir in der Einleitung ausführten (s. oben S. 83), bilden die Oxalsäure[1] und die Malonsäure mit dreiwertigem Eisen komplexe Anionen. Das nächste Glied in der Reihe der Dikarbonsäuren, die Bernsteinsäure, verbindet sich dagegen mit Eisen zu komplexen Kationen, wie die nicht substituierten Monokarbonsäuren und andere Dikarbonsäuren. Die hydroxylsubstituierten Bernsteinsäuren geben aber mit Eisen komplexe Anionen (s. oben S. 84). Der Schluß ist wohl berechtigt, daß die höheren Homologen der Bernsteinsäure mit Eisen komplexe Kationen bilden, wie diese.

IX. Ferrisalze der Fumarsäure.

Eine wässerige Lösung von Natriumfumarat gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine fleischrote Fällung eines Ferrifumarats, welches annähernd das Verhältnis 1 Fe : 1 Fumarsäure zeigt, wie das Ferriphtalat (s. oben S. 91). Auch diesem Fumarat liegt eine Triferribase zugrunde. Wir konnten das zwar direkt nicht beweisen, da das gefällte Ferrifumarat durch Erhitzen mit alko-

[1] s. auch unten S. 97.

holischen Lösungen anorganischer Säuren zersetzt wird, aber durch Erhitzen von Fumarsäure in der konzentrierten Lösung von Ferrisalzen war es, wie bei der Kampfersäure (s. oben S. 95) und bei der Bernsteinsäure (s. oben S. 96) möglich, Salze einer Triferri-trifumaratobase mit anorganischen Säuren (Überchlorsäure, Salpetersäure und Salzsäure) darzustellen. Sie zeigen alle das bei zweibasischen Säuren wiederholt beobachtete (S. 92, 96) Verhältnis 3 Fe : 3.5 Fumarsäure : 1 anorganischer Säure und sind danach Salze der Triferri-trifumaratobase. Im Anion befindet sich außer dem anorganischen Säurerest Fumarsäure:

$$\begin{matrix}\left[\begin{matrix}Fe_3(C_2H_2(COO)_2)_3\\ OH\end{matrix}\right]NO_3\\ \left[\begin{matrix}Fe_3(C_2H_2(COO)_2)_3\\ OH\end{matrix}\right]OOC\end{matrix}\!\!>C_2H_2 + x\,H_2O;$$

$$\begin{matrix}ClO_4\\ OOC\\ OOC\\ ClO_4\end{matrix}\!\!>C_2H_2 + 7\,H_2O; \qquad \begin{matrix}Cl\\ OOC\\ OOC\\ Cl\end{matrix}\!\!>C_2H_2 + 9\,H_2O\,.$$

Das Eisen bildet also mit Fumarsäure komplexe Kationen, und das durch Fällung erhaltene Ferrifumarat muß auch ein solches Triferrikation enthalten. Da es dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Ferriphtalat (S. 92), sehen wir es auch ebenso konstituiert an, nämlich als Fumarat einer Difumarato-triferribase:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_2H_2(COO)_2)_2\\ (OH)_3\end{matrix}\right]C_2H_2(COO)_2 + x\,H_2O\,.$$

Eine Lösung von maleinsaurem Natrium wird durch Eisenchlorid tiefrot gefärbt, ohne daß eine Fällung entsteht. Es war uns nicht möglich, aus dieser Lösung, welche einer Ferriacetatlösung ähnlich ist, kristallisierte Salze anorganischer Säuren einer etwa vorhandenen komplexen Ferribase der Maleinsäure zu isolieren, wie dies bei den Ferriacetaten seinerzeit gelungen war (S. 82). Hieraus geht hervor, daß wenn wirklich eine solche Base vorhanden ist, ihre Salze wenig Kristallisationsvermögen besitzen. Bemerkenswert ist die Schwerlöslichkeit des Ferrifumarats (S. 96) im Gegensatz zu der Leichtlöslichkeit des Ferrimaleinats.

X. Über angeblich einfache Ferrioxalate.

Nach Eder und Valenta[1] scheidet sich aus Lösungen von Eisenchlorid, die mit nicht überschüssigem Ammonium-

[1] *Monatshefte f. Chemie* **1** (1880), 764.

oxalat versetzt sind, bei längerem Stehen ein rotbrauner Niederschlag aus. Seine Abscheidung soll rascher auf Zusatz von Alkohol erfolgen. Konzentriere man das Gemenge auf dem Wasserbade, so bilde sich der Niederschlag reichlicher. Dieser soll mit starkem Alkohol gewaschen werden. Die Zusammensetzung des auf diese Weise zu erhaltenden basischen Ferrioxalates wird als annähernd der Formel

$$Fe_2(C_2O_4)_3 + 2Fe(OH)_3 + 4H_2O$$

entsprechend angegeben.

Um dieses Ferrioxalat darzustellen, versetzten wir, da EDER und VALENTA keine näheren Angaben machen, eine Lösung von 1 Mol. Eisenchlorid mit einer solchen von 2, dann von 1 und ferner von 0.75 und 0.5 Mol. Ammoniumoxalat. Wir vermischten z. B. eine Lösung von 27.1 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ($^1/_{10}$ Mol) in 40 ccm Wasser mit einer solchen von 24.8 g Ammoniumoxalat ($^2/_{10}$ Mol) in 100 ccm Wasser, fügten 50 ccm 69 %igen Alkohol hinzu und erwärmten auf dem Wasserbade. Hierbei schied sich, wie EDER und VALENTA angeben, ein rotbrauner Niederschlag in allerdings kleiner Menge aus. Dieser war aber, nachdem er sorgfältig mit Alkohol gewaschen war, frei von Oxalsäure. Er bestand vielmehr aus einem basischen Eisenchlorid. Zum Nachweis der Oxalsäure versetzten wir die schwach salzsaure Lösung heiß mit Ammoniak, säuerten das Filtrat mit Essigsäure an und fügten Calciumchlorid hinzu.

Sämtliche Versuche mit den oben angegebenen Mengen Ammoniumoxalat, wobei wir außerdem noch verdünnter arbeiteten oder mehr Alkohol zusetzten, führten zu demselben Ergebnis: die sorgfältig ausgewaschenen Niederschläge enthielten keine Oxalsäure mehr. Wir waren demnach nicht imstande, auf diese Weise ein basisches Ferrioxalat darzustellen. Auch A. ROSENHEIM und L. COHN[1] konnten nach den Angaben von EDER und VALENTA die basischen Ferrioxalate dieser Autoren nicht erhalten. Hieraus geht hervor, daß Ferrioxalate im bisherigen Sinne ebensowenig existieren, als Ferrisalze anderer organischer Säuren in der üblichen Formulierung (s. S. 101). Die Oxalsäure bildet vielmehr mit dem dreiwertigen Eisen komplexe Anionen (s. oben S. 83). Das komplexe Triferrikation wurde bis jetzt bei ihr nicht beobachtet.

Die durch Behandeln von überschüssigem Ferrihydroxyd mit Oxalsäure zu erhaltende grünlichgelbe Lösung, aus welcher

[1] *Z. anorg. Chem.* **11** (1896), 217.

ein kristallisierter Körper nicht abgeschieden werden kann, enthält nach EDER und VALENTA, sowie nach ROSENHEIM und COHN auf 2 Atome Eisen 3 Oxalsäurereste. Aus dieser Lösung werden nach ROSENHEIM durch Erdalkalichloride keine reinen Erdalkalioxalate sondern „eisenoxydhaltige, kristallinische Körper" gefällt. Die Lösung enthält hiernach ein Ferri-oxalsäureanion, und es ist wahrscheinlich, daß in ihr das Ferrisalz einer der beiden Ferrioxalsäuren (S. 83) vorhanden ist:

$$[Fe(C_2O_4)_3]Fe^{III} \quad \text{oder} \quad [Fe(C_2O_4)_2]_3Fe^{III}.$$

XI. Ferrisalze der Hemimellithsäure und der Aconitsäure.

Eine Lösung von hemimellithsaurem Natrium gibt mit Eisenchlorid eine Fällung von hemimellithsaurem Eisen. Dieses zeigt annährend das Verhältnis 3 Fe : 2 Hemimellithsäure. Leider war es nicht möglich, von diesem Eisensalz aus anorganische Salze eines in ihm enthaltenen komplexen Kations darzustellen. Ebensowenig gelang es auf dem Wege, der bei einigen Dikarbonsäuren (Kampfersäure [S. 95], Bernsteinsäure [S. 96], Fumarsäure [S. 97]) zum Ziele geführt hatte, nämlich durch Erhitzen von Hemimellithsäure mit Ferrisalzen, zu derartigen Verbindungen zu gelangen. Immerhin gleicht die Fällung des hemimellithsauren Eisens völlig den Ferrisalzen zahlreicher anderer Mono- und Dikarbonsäuren, so daß die Vermutung berechtigt ist, daß auch ihm eine komplexe Triferribase zugrunde liegt. Das Verhältnis 3 Fe : 2 Hemimellithsäure entspricht bei den zweibasischen Säuren dem Verhältnis 3 : 3, wie es bei der Phtalsäure (S. 91) und Fumarsäure (S. 96) gefunden wurde, und ferner bei einbasischen Säuren dem Verhältnis 3 : 6, wie es bei der Benzoesäure (S. 86) beobachtet wurde. Da aber diesen Ferrisalzen zweifellos komplexe Triferrikationen zugrunde liegen, ist der Schluß wohl berechtigt, daß dies auch bei dem hemimellithsauren Eisen der Fall ist, und die Annahme, daß dieses Kation aus drei Eisenatomen und einem Hemimellithsäurerest besteht, ist die naheliegendste. Die Verbindung stellt dann das hemimellithsaure Salz dieses Kations dar:

$$\left[\begin{matrix}Fe_3C_6H_3(COO)_3\\(OH)_3\end{matrix}\right] C_6H_3(COO)_3 .$$

Entsprechende komplexe Kationen wurden bis jetzt bei einigen einbasischen Säuren beobachtet. Ein sehr basisches Ferribenzoat

stellt das Benzoat einer Triferri-tribenzoatobase vor[1]:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_5COO)_3\\O\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO\,.$$

Und ebenso liegt einem sehr basischen Chromiacetat der analoge Trichromi-triacetatokomplex zugrunde[2]:

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_5\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_4\end{matrix}\right](CH_3COO)_2 + 28\,H_2O\,.$$

Ein Hemimellithsäurerest entspricht dabei drei Resten einbasischer Säure.

Die beim Versetzen einer Lösung von akonitsaurem Natrium mit Eisenchlorid entstehende rotbraune Fällung zeigte nach gründlichem Auswaschen mit Wasser das Verhältnis 3 Fe : 2.5 Akonitsäure. Diesem Salze kann ein komplexes Triferrikation zngrunde liegen, welches zwei Akonitsäurereste, entsprechend sechs Monokarbonsäureresten, enthält. Man hat es dann mit dem akonitsauren Salze dieser Base zu tun:

$$\begin{matrix}\left[Fe_3\begin{matrix}(C_3H_3(COO)_3)_2\\(OH)_2\end{matrix}\right]\\\left[Fe_3\begin{matrix}(C_3H_3(COO)_3)_2\\(OH)\end{matrix}\right]\end{matrix}C_3H_3(COO)_3 + x\,H_2O\,.$$

Aus dieser jetzigen und den früheren Untersuchungen geht hervor, daß die Ferrisalze nicht substituierter, beliebiger Monokarbonsäuren durchweg dieselbe Konstitution besitzen: Sie enthalten alle einen basischen Komplex, der aus drei Eisenatomen und meist sechs, in einigen Fällen auch weniger, Säureresten besteht. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich um eine gesättigte oder ungesättigte Säure handelt, und ebenso, ob die Säure zur Fettreihe oder zu den karbozyklischen bzw. heterozyklischen Verbindungen gehört.

Nur bei einer einzigen, nicht substituierten Monokarbonsäure, nämlich der Ameisensäure, fanden wir bis jetzt, daß sie außer dem basischen Komplex auch ein komplexes Anion zu bilden vermag (s. oben S. 83).

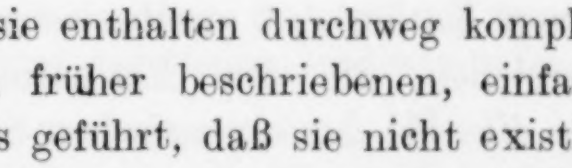
Der analoge basische Komplex liegt aber auch den Ferrisalzen der Mehrzahl der nicht substituierten Dikarbonsäuren zugrunde, er enthält auf drei Eisenatome drei, in einigen

[1] *Ber. deutsch. Ges.* **45** (1912), 2669.
[2] *Z. anorg. Chem.* **75** (1912), 316.

Fällen auch nur zwei Dikarbonsäurereste. Wir haben dies bei gesättigten und ungesättigten Dikarbonsäuren der Fettreihe, sowie bei aromatischen und hydroaromatischen Dikarbonsäuren festgestellt. Nur die Oxalsäure und die Malonsäure bilden mit dreiwertigem Eisen diesen basischen Komplex nicht, sondern komplexe Anionen (s. oben S. 83 u. 97).

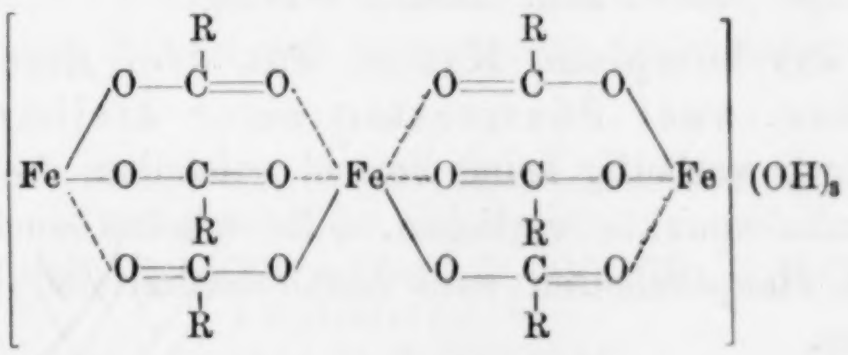
Auch die wenigen von uns untersuchten, nicht substituierten, Trikarbonsäuren, nämlich die Hemimellithsäure und die Akonitsäure, enthalten in ihren Ferrisalzen den basischen Komplex, und zwar bildet die letztere Säure ein Kation aus drei Eisenatomen und zwei Akonitsäureresten, das hiernach dem gewöhnlichen, aus drei Eisenatomen und sechs Monokarbonsäureresten bestehenden, entspricht. Dagegen enthält der Komplex der Hemimellithsäure auf drei Eisenatome nur einen Säurerest, er entspricht daher dem Kation aus drei Eisenatomen und nur drei Monokarbonsäureresten, wie er bei einem Ferribenzoat (S. 89) beobachtet wurde.

Die Ferrisalze der Karbonsäuren sind hiernach nicht so einfach konstituiert, wie man bisher annahm, indem man z. B. einem neutralen bzw. basischen Salze die Formeln



zuschrieb, sondern sie enthalten durchweg komplexe Kationen oder Anionen. Von den früher beschriebenen, einfachen Ferrioxalaten wurde der Nachweis geführt, daß sie nicht existieren (S. 97).

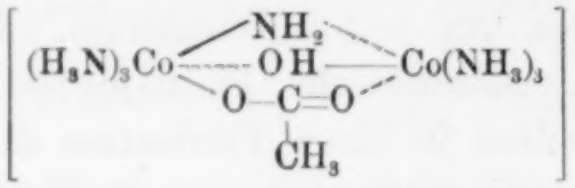
Von der Konstitution des aus drei Eisenatomen und sechs Monokarbonsäureresten bestehenden Kations gibt nach A. Werner[1] folgende Formel ein Bild:



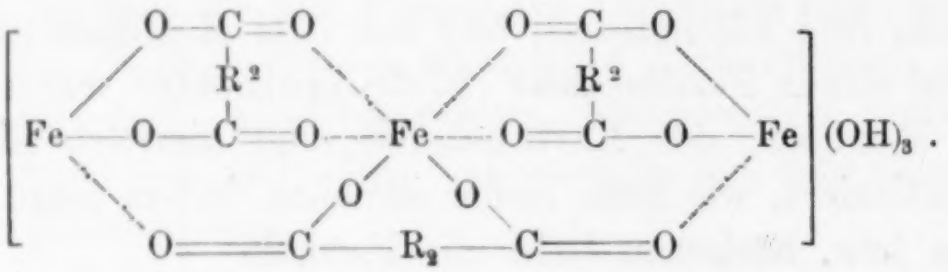
In ihr sind die Eisenatome durch Nebenvalenzen mit dem doppelt an das Kohlenstoffatom geketteten Sauerstoffatom verbunden, wo-

[1] Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig. 3. Aufl. S. 282.

durch der Zusammenhalt des Kations bewirkt wird. Daß die Karboxylgruppe von Fettsäuren diese Rolle übernehmen kann, ist auch bei mehrkernigen Kobaltammoniakverbindungen von WERNER[1] beobachtet worden; wir erwähnen von diesen die Reihe der Hexammin-μ-amino-ol-acetato-dikobaltisalze:



Dem komplexen Kation der Dikarbonsäuren, welches aus drei Eisenatomen und drei Säureresten besteht, kommt dann folgende Formel zu:



Enthält der Komplex nur zwei Dikarbonsäurereste, so treten an die Stelle des unten befindlichen Säurerestes zwei Hydroxylgruppen. Bei diesem komplexen Kation mit zweibasischer Säure würden die Hauptvalenzen ausreichen, die drei Eisenatome miteinander zu verbinden[3], aber, da dies bei den einbasischen Säuren nicht möglich ist und dort Nebenvalenzen die Bindung bewirken müssen, möchten wir annehmen, daß auch bei dem Komplex der Dikarbonsäuren die Eisenatome durch Nebenvalenzen zusammengehalten werden, wie es die obige Formel zum Ausdruck bringt.

Für das komplexe Kation aus drei Eisenatomen und einem bzw. zwei Säureresten einer dreibasischen Säure möchten wir vorläufig keine Formel aufstellen, da hierfür noch zu wenig Anhaltspunkte vorliegen. Es würden auch hier die vorhandenen Hauptvalenzen zum Zusammenhalt der drei Eisenatome ausreichen.

---

[1] *Ann. Chem.* **375** (1910), 27, 100.

[2] R muß bei den Dikarbonsäuren aus mehr als einem Kohlenstoffatom bestehen, da die Malonsäure das komplexe Kation nicht gibt (S. 83).

[3] Wobei natürlich noch außerdem Nebenvalenzen wirksam sein können.

Experimenteller Teil.

I. Ferrisalze der α-Naphtoesäure.

1. Mononaphtoat der Hexanaphtoato-triferribase.

Vgl. oben S. 85.

Man löst 17.2 g α-Naphtoesäure[1] in der hinreichenden Menge Wasser in der Hitze und neutralisiert mit reiner Natronlauge, wobei man einen Überschuß derselben vermeidet (Lackmus als Indikator). Die Lösung darf eher schwach sauer als alkalisch sein. Hierauf verdünnt man auf etwa drei Liter und fügt eine Lösung von 9.0 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in etwa 600 ccm Wasser hinzu ($3C_{10}H_7COONa : 1Fe$). Der orangegelbe Niederschlag wird abgesaugt, zur Beseitigung von mit ausgeschiedener Naphtoesäure dreimal mit je etwa 600 ccm heißem Wasser durchgeschüttelt, neuerdings abgesaugt, auf Ton gestrichen, und bei 30—40° etwa drei Stunden lang getrocknet. Das Naphtoat bildet dann ein feines, leichtes, orangegelbes Pulver; es ist löslich in organischen Lösungsmitteln.

Analysen:

0.2018 g Substanz: 0.0334 g Fe_2O_3.[2] — 0.1664 g Substanz: 0.4002 g CO_2.

$[Fe_3(C_{10}H_7COO)_6(OH)_2]C_{10}H_7COO$ (1399.0).

Ber.: Fe 11.98, $C_{10}H_7COO$ 85.59.

Gef.: Fe 11.6, $C_{10}H_7COO$ 85.0.

2. Verbindung von je einem Molekül des Mononaphtoates der Hexa- und der Pentanaphtoato-triferribase.

Man löst das Ausgangsnaphtoat (Nr. 1) in möglichst wenig Aceton und läßt die Lösung in einem Erlenmeyer-Kolben an der Luft verdunsten. Hierbei scheidet sich das Salz in schönen, braunroten, oktaedrischen Kristallen aus. Man trocknet es kurze Zeit über Schwefelsäure. Bei 40—50° verliert das Salz das gesamte Wasser. Aus Aceton läßt es sich unverändert umkristallisieren.

Analysen:

0.2788 g Substanz: 0.0486 g Fe_2O_3. — 0.2712 g Substanz: 0.0480 g Fe_2O_3. — 0.2108 g Substanz: 0.4830 g CO_2.

$[Fe_3(C_{10}H_7COO)_6(OH)_2]C_{10}H_7COO + [Fe_3(C_{10}H_7COO)_5(OH)_3]C_{10}H_7COO + 6H_2O$ (2751.9).

Ber.: Fe 12.18, $C_{10}H_7COO$ 80.81.

Gef.: Fe 12.19, $C_{10}H_7COO$ 80.98.

Fe 12.38.

---

[1] Dargestellt aus α-Bromnaphtalin nach GRIGNARD.

[2] Das Eisen wurde bei allen diesen Verbindungen durch Fällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak in der Hitze bestimmt, nicht durch Veraschung.

0.2258 g des bei 40—50° getrockneten Salzes lieferten 0.0408 g Fe_2O_3 = 12.64 % Fe; für das wasserfreie Salz sind berechnet 12.68 % Fe.

3. Nitrat der Hexanaphtoato-triferribase.

Man löst 2.0 g des Ausgangsnaphtoats Nr. 1 in 30 ccm 96 %igem Alkohol unter Zusatz von 2.0 g 20 %iger Salpetersäure (auf 1 Mol. Base etwa 4 Mol. Salpetersäure) und läßt die Lösung in einem Erlenmeyer-Kölbchen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Das Salz bildet schöne, dunkelrote, glänzende, rhombische Blättchen, die aber, aus der Mutterlauge genommen, rasch infolge von Verwitterung trüb werden, ohne indessen zu zerfallen. Wir analysierten das Salz, nachdem es zwei Stunden bei 50—60° getrocknet war; so enthielt es zwei Mol. Wasser. Denselben Wassergehalt zeigte ein Salz, das mehrere Monate über Schwefelsäure gelegen hatte.

Analysen:

I. Salz bei 50—60° getrocknet.

0.3313 g Substanz: 0.0604 g Fe_2O_3. — 0.1802 g Substanz: 0.0328 g Fe_2O_3. — 0.2264 g Substanz: 0.4890 g CO_2. — 0.8960 g Substanz: 6.95 ccm 1/10-n. HCl.[1]

II. Salz über Schwefelsäure getrocknet.

0.4388 g Substanz: 0.0786 g Fe_2O_3. — 0.2136 g Substanz: 0.0388 g Fe_2O_3. — 0.1672 g Subszanz: 0.3636 g CO_2. — 0.8586 g Substanz: 6.31 ccm 1/10-n. HCl.

$[Fe_3(C_{10}H_7COO)_6(OH)_2]NO_3 + 2\,H_2O$ (1326.0).

Ber.: Fe 12.64, $C_{10}H_7COO$ 77.40, NO_3 4.68.
Gef.: I. Fe 12.75, $C_{10}H_7COO$ 76.4, NO_3 4.81.
Fe 12.73,
II. Fe 12.56, $C_{10}H_7COO$ 76.9, NO_3 4.56.

4. Perchlorat-naphtoat der Hexanap htoato-triferribase.

Man löst 2.0 g des gefällten Ferrinaphtoates (Nr. 1) in 30 ccm 96 %igem Alkohol unter Zusatz von 4.0 g 20 %iger Überchlorsäure durch mäßiges Erwärmen (auf 1 Mol. Base etwa 5 Mol. $HClO_4$) und läßt in einem Erlenmeyer-Kölbchen langsam verdunsten. Das Salz bildet dunkelrote, glänzende, sehr gut ausgebildete, rhomboederähnliche Kristalle. Man kann es über Schwefelsäure oder bei 40—50° trocknen, da es frei von Wasser ist. Allerdings verliert es mit der Zeit etwas an Glanz.

---

[1] Die Salpetersäure wurde durch Reduktion mit Devardascher Legierung in alkalischer Lösung bestimmt.

Analysen:

0.2675 g Substanz: 0.0454 g Fe_2O_3. — 0.1312 g Substanz: 0.0148 g AgCl.[1] — 0.2958 g Substanz: 0.0500 g Fe_2O_3. — 0.1336 g Substanz: 0.3002 g CO_2. — 0.2520 g Substanz (bei 40—50° getrocknet): 0.0432 g Fe_2O_3.

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_{10}H_7COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]ClO_4 + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_{10}H_7COO)_6\\(OH)\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_{10}H_7COO\\ClO_4\end{matrix} \quad (2808.8).$$

Ber.: Fe 11.93, $C_{10}H_7COO$ 79.17, ClO_4 7.08.
Gef.: Fe 11.87, $C_{10}H_7COO$ 79.42, ClO_4 7.8.
Fe 11.82.
Fe 11.99.

II. Ferrisalze der Zimtsäure.

Vgl. oben S. 87.

1. Ferricinnamylat 6 Fe : 13 Zimtsäure.

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COO +$$
$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COO + x\,H_2O.$$

Dieses Cinnamylat erhält man durch Versetzen einer verdünnten wässerigen Lösung von zimtsaurem Natrium mit Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (auf 3 Mol. $C_6H_5CH:CHCOONa$ 1 Mol. $FeCl_3\cdot 6H_2O$). Man verfährt im einzelnen genau wie bei der Darstellung des Ferrinaphtoats (S. 103), indem man von 14.8 g Zimtsäure ($^1/_{10}$ Mol) ausgeht. Man wäscht den leuchtendgelben Niederschlag mit heißem Wasser und trocknet ihn bei 40° einige Stunden lang. Das Salz ist in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich.

Analysen:

0.1122 g Substanz: 0.0224 g Fe_2O_3 = 13.97 % Fe. — 0.1464 g Substanz: 0.3168 g CO_2 = 80.36 % C_6H_5 CH : CH·COO.

Hiernach verhält sich $Fe : C_6H_5CH : CHCOO = 6.00 : 13.11$.

0.1511 g Substanz: 0.0300 g Fe_2O_3 = 13.89 % Fe. — 0.1474 g Substanz: 0.3188 g CO_2 = 80.32 % C_6H_5 CH : CH·COO.

Hiernach verhält sich $Fe : C_6H_5\cdot CH : CH\cdot COO = 6.00 : 13.18$.

Erhitzt man 2.0 g des gefällten Ferricinnamylates (Nr. 1) mit 15.0 g Zimtsäure und 50 ccm abs. Alkohol 6 Stunden lang am Rückflußkühler, so verwandelt sich dieses in ein dunkelgelbes, mikrokristallinisches, pulverförmiges Cinnamylat, welches zwar reicher an

[1] Zur Bestimmung der Überchlorsäure wurde das Perchlorat mit wasserfreiem Natriumkarbonat in einem Platintiegel äußerst langsam erhitzt und schließlich schwach geglüht. Der Tiegelinhalt wurde mit Wasser in ein Becherglas gespült, Salpetersäure in mäßigem Überschuß hinzugefügt, erwärmt, filtriert usw.

Zimtsäure als das Ausgangscinnamylat ist, aber immer noch Cinnamylat der Pentabase enthält. Man befreit es durch Waschen mit Alkohol von der überschüssigen Zimtsäure und trocknet es zwei Stunden lang bei 40°.

Analysen:

0.1708 g Substanz: 0.0336 g Fe_2O_3 = 13.76% Fe. — 0.1087 g Substanz: 0.2408 g CO_2 = 82.27% $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COO$.

Hiernach verhält sich $Fe : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COO = 9.0 : 20.4$.

0.1182 g Substanz: 0.0236 g Fe_2O_3 = 13.96% Fe. — 0.1272 g Substanz: 0.2800 g CO_2 = 81.75% $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COO$,

woraus $Fe : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COO = 9.0 : 20.0$ hervorgeht.

2. Sehr basisches Cinnamylat.

Vgl. oben S. 89.

Man erhitzt 5.0 g gefälltes Ferricinnamylat (Nr. 1) mit 200 ccm Aceton etwa einen Tag lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbad. In dieser Zeit ist das gelbe Pulver völlig braun geworden. Man gießt dann das Aceton ab, fügt neuerdings 100 ccm Aceton zu und kocht wiederum einen Tag. Schließlich wird mit Aceton gewaschen und einige Stunden bei 30—40° getrocknet.

Analysen:

0.1156 g Substanz: 0.0424 g Fe_2O_3 = 25.65% Fe. — 0.1358 g Substanz: 0.2270 g CO_2 = 62.1% $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COO$,

woraus $Fe : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COO = 1.00 : 0.92$ hervorgeht.

0.1152 g Substanz: 0.0352 g Fe_2O_3 = 21.37% Fe. — 0.1644 g Substanz: 0.3120 g CO_2 = 70.5% $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COO$,

wonach $Fe : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COO = 1.00 : 1.25$ ist.

Aus einer durch Erhitzen bereiteten Lösung von 3.0 g dieses basischen Ferricinnamylats in 35 ccm 96%igem Alkohol und 3.0 g 20%iger Überchlorsäure scheidet sich bemerkenswerterweise (vgl. oben S. 89) ein Perchlorat der Hexacinnamylato-triferribase in braunroten, vierseitigen Säulen aus. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist nicht ganz einfach, so daß es wahrscheinlich ist, daß es nicht einheitlich ist, aber das Verhältnis 3 Fe : 6.2 Zimtsäure beweist, daß ihm eine Hexabase zugrunde liegt.

Analysen:

0.1424 g Substanz: 0.0272 g Fe_2O_3 = 13.36% Fe. — 0.2700 g Substanz: 0.0274 g AgCl = 7.04% ClO_4. — 0.1064 g Substanz: 0.2082 g CO_2 = 72.67% $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COO$.

Hieraus ergibt sich das Verhältnis $Fe : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COO : ClO_4 = 3.0 : 6.2 : 0.9$.

3. Chloroplatinat der Hexacinnamylato-triferribase.

Man löst 3.0 g des gefällten Ferricinnamylats (Nr. 1) in 50 ccm abs. Alkohol unter Zusatz von 4.0 g einer 20%igen Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure (etwas mehr als $^1/_2$ Mol. auf 1 Mol. des Cinnamylats) durch Erwärmen und läßt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einem Erlenmeyer-Kölbchen verdunsten. Hierbei scheidet sich das Chloroplatinat der Base aus. Man trocknet es zwei Stunden bei 40°. Es bildet rotbraune, gerade abgeschnittene vierseitige Säulen.

Analysen:

0.1566 g Substanz: 0.0290 g Fe_2O_3. — 0.5242 g Substanz: 0.0429 g Pt. — 0.1448 g Substanz: 0.2624 g CO_2. — 0.1638 g Substanz: 0.0300 g Fe_2O_3. — 0.5090 g Substanz: 0.0406 g Pt. — 0.1366 g Substanz: 0.2462 g CO_2.

$$\left[Fe_3(C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COO)_6 \atop (OH)_2\right] {}^1/_2\, PtCl_6 + 1\, H_2O \text{ (1305.9)}.$$

Ber.: Fe 12.83, Pt 7.47, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COO$ 67.57.
Gef.: Fe 12.95, Pt 8.2, „ 67.30.
Fe 12.84, Pt 8.0, „ 66.9.

4. Nitrat-cinnamylat der Hexabase.

Man löst 8.0 g gefälltes Ferricinnamylat (Nr. 1) in 50 ccm abs. Alkohol unter Zusatz von 8.0 g 20%iger Salpetersäure (etwa 4 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Cinnamylat) durch Kochen auf, filtriert und läßt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Man trocknet das Salz zwei Stunden bei 40°. Es bildet braunrote, vierseitige, rechtwinklige Säulen.

Analysen:

0.1722 g Substanz: 0.0316 g Fe_2O_3. — 0.8320 g Substanz: 6.83 ccm 1/10-n. HCl. — 0.2192 g Substanz: 0.4494 g CO_2. — 0.3102 g Substanz: 0.0554 g Fe_2O_3. — 1.0904 g Substanz: 8.65 ccm 1/10-n. HCl. — 0.1264 g Substanz: 0.2596 g CO_2.

$$\left[Fe_3(C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COO)_6 \atop (OH)\right] \begin{matrix} NO_3 \\ C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COO \end{matrix} + 4\, H_2O \text{ (1348.0)}.$$

Ber.: Fe 12.43, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COO$ 76.37, NO_3 4.60.
Gef.: Fe 12.8, „ 76.15, NO_3 5.1.
Fe 12.49, „ 76.27, NO_3 4.9.

5. Perchlorat-cinnamylat der Hexabase.

Man löst 6.0 g des gefällten Cinnamylates (Nr. 1) in 80 ccm abs. Alkohol unter Zusatz von 6.0 g 20%iger Überchlorsäure (etwa 2 Mol. auf 1 Mol. Cinnamylat) durch Kochen auf und läßt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Hierbei scheidet sich das Perchlorat-cinnamylat in braunroten, langen, vierseitigen Säulen

aus. Man kann es einen Tag über Schwefelsäure trocknen oder zwei Stunden bei 40°, ohne daß es verwittert.

Analysen:

0.1352 g Substanz: 0.0252 g Fe_2O_3. — 0.2788 g Substanz: 0.0238 g AgCl. — 0.2152 g Substanz: 0.4172 g CO_2. — 0.1800 g Substanz: 0.0344 g Fe_2O_3. — 0.3560 g Substanz: 0.0306 g AgCl. — 0.1712 g Substanz: 0.3374 g CO_2. — 0.1313 g Substanz: 0.0252 g Fe_2O_3. — 0.2408 g Substanz: 0.0210 g AgCl. — 0.1478 g Substanz: 0.2900 g CO_2.

$$3\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COO)_6\\((OH)_2\end{matrix}\right]ClO_4 +$$

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COO + 15\,H_2O\ (5051.4).$$

Ber.: Fe 13.27, ClO_4 5.91, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COO$ 72.78.
Gef.: Fe 13.04, ClO_4 5.92, „ 72.0.
Fe 13.37, ClO_4 5.96, „ 73.2.
Fe 13.42, ClO_4 6.05, „ 72.9.

III. Ferrisalze der Brenzschleimsäure.

Vgl. oben S. 89.

1. Ferripyromucate.

a) $\left[\begin{matrix}Fe_3(C_4H_3OCOO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_4H_3OCOO + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_4H_3OCOO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_4H_3OCOO + x\,H_2O.$

Vgl. oben S. 90.

Man löst 11.2 g Brenzschleimsäure in einer Lösung von 5.3 g wasserfreiem Natriumkarbonat in der Hitze, verdünnt auf etwa $^3/_4$ Liter und versetzt mit einer Lösung von 9.0 g $FeCl_3\cdot 6\,H_2O$ in 50 ccm Wasser. Der entstehende rötlichgelbe Niederschlag wird chlorfrei gewaschen und einen Tag lang bei 40—50° getrocknet. Er ist dann leuchtend gelbrot. Er löst sich in Alkohol, Aceton, Chloroform und auch etwas in Wasser.

Analysen:

0.1290 g Substanz: 0.0310 g Fe_2O_3 = 16.81% Fe. — 0.1556 g Substanz: 0.2210 g CO_2 = 71.71% C_4H_3OCOC.

Hiernach verhält sich $Fe : C_4H_3OCOO = 6.00 : 12.87$.

0.3322 g Substanz: 0.0772 g Fe_2O_3 = 16.25% Fe. — 0.1155 g Substanz: 0.1614 g CO_2 = 70.55% C_4H_3OCOO.

Hiernach verhält sich $Fe : C_4H_3OCOC = 6.00 : 13.08$.

b) Monopyromucat der Hexabase.

Man löst 2.0 g des Salzes Nr. 1a in 30 ccm 96%igem Alkohol in der Hitze und läßt kristallisieren. Man trocknet dann zwei Stunden bei 40°. Das Salz bildet leuchtend gelbrote, längliche, schräg abgeschnittene Täfelchen.

Analysen:

0.1070 g Substanz: 0.0252 g Fe_2O_3. — 0.1423 g Substanz: 0.2126 g CO_2. — 0.1691 g Substanz: 0.0396 g Fe_2O_3. — 0.2354 g Substanz: 0.3660 g CO_2.

$$\left[\begin{matrix}(Fe_3(C_4H_3OCOO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] C_4H_3OCOO + 1\,H_2O\ (996.7).$$

Ber.: Fe 16.81, C_4H_3OCOO 77.97.
Gef.: Fe 16.5, „ 78.6.
Fe 16.4, „ 78.5.

2. Perchlorat der Base.

Vgl. S. 89.

Man löst 2.0 g des gefällten Pyromucates (Nr. 1a) in 40 ccm Alkohol unter Zusatz von 1.0 g 20%iger Überchlorsäure in der Hitze und filtriert, worauf sich beim Erkalten das Perchlorat in langen, feinen, gelben Nadeln ausscheidet. Man wäscht es mit Alkohol und trocknet es zwei Stunden bei 40°.

Analysen:

0.2054 g Substanz: 0.0458 g Fe_2O_3. — 0.3218 g Substanz: 0.0414 g AgCl. — 0.1696 g Substanz: 0.2260 g CO_2. — 0.2296 g Substanz: 0.0526 g Fe_2O_3. — 0.2676 g Substanz: 0.0345 g AgCl. — 0.1817 g Substanz: 0.2444 g CO_2. — 0.1602 g Substanz: 0.0366 g Fe_2O_3. — 0.3343 g Substanz: 0.0470 g AgCl.

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_4H_3OCOO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] ClO_4 + \left[\begin{matrix}Fe_3(C_4H_3OCOO)_6\\(OH)\end{matrix}\right] \begin{matrix}ClO_4\\C_4H_3OCOO\end{matrix} + 5\,H_2O\ (2118.4).$$

Ber.: Fe 15.82, ClO_4 9.39, C_4H_3OCOO 68.16.
Gef.: Fe 15.6, ClO_4 8.9, „ 67.9.
Fe 16.0, ClO_4 9.7, „ 67.3.
Fe 15.98, ClO_4 9.0.

3. Chlorid der Base.

Vgl. oben S. 89.

Man löst 2.0 g des gefällten Pyromucates (Nr. 1a) in 40 ccm 96%igem Alkohol unter Zusatz von 1.0 g 20%iger Salzsäure in der Wärme und filtriert, worauf sich beim Erkalten das Salz in langen, gelben Nadeln ausscheidet. Man wäscht es mit Alkohol und trocknet es zwei Stunden bei 40°.

Analysen:

0.1250 g Substanz: 0.0310 g Fe_2O_3. — 0.1622 g Substanz: 0.0274 g AgCl. — 0.1242 g Substanz: 0.1720 g CO_2. — 0.1428 g Substanz: 0.0354 g Fe_2O_3. — 0.2824 g Substanz: 0.0452 g AgCl. — 0.1353 g Substanz: 0.1869 g CO_2.

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_4H_3OCOO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] Cl + 3\,H_2O\ (957.2).$$

Ber.: Fe 17.50, Cl 3.70, C_4H_3OCOO 69,59.
Gef.: Fe 17.35, Cl 4.0, „ 69.9.
Fe 17.34, Cl 4.0, „ 69.7.

IV. Ferrisalze der 2-Phenylchinolin-4-Carbonsäure.

1. Gefälltes Eisensalz der Säure.

Vgl. oben S. 90.

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_{15}H_{10}NCOO)_6\\(OH)_3\end{matrix}\right] C_{15}H_{10}NCOO + x\,H_2O.$$

Man löst 5.0 g ($^1/_{50}$ Mol) Phenylchinolinkarbonsäure in einer Lösung von 2.0 g ($^1/_{50}$ Mol) wasserfreiem Natriumkarbonat in der Hitze, verdünnt auf etwa 600 ccm und fügt eine Lösung von 1.8 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ($^1/_{150}$ Mol) in 50 ccm Wasser hinzu. Der entstehende weißliche Niederschlag wurde mit kaltem Wasser chlorfrei gewaschen und bei 40—50° einige Stunden getrocknet. Er bildet dann ein graugelbes Pulver. Der Körper ist löslich in Alkohol und Aceton.

Analysen:

0.1382 g Substanz: 0.0164 g Fe_2O_3 = 8.30% Fe. — 0.1256 g Substanz: 0.3060 g CO_2 = 85.85% $C_{15}H_{10}NCOO$.

Hiernach verhält sich $Fe : C_{15}H_{10}NCOO = 3.0 : 6.98$.

2. Chlorid der Base.

Vgl. oben S. 90.

Man löst 2.0 g des gefällten Ferrisalzes der Säure (Nr. 1) in 30 ccm 96%igem Alkohol unter Zusatz von 1.0 g 20%iger Salzsäure in der Wärme und filtriert. Beim Verdunsten dieser Lösung scheidet sich das Chlorid als graugelbes, mikrokristallinisches Pulver aus. Man wäscht es mit Alkohol und trocknet zwei Stunden bei 40°.

Analysen:

0.1200 g Substanz: 0.0146 g Fe_2O_3 = 8.51% Fe. — 0.2180 g Substanz: 0.0640 g AgCl = 7.26% Cl. — 0.1050 g Substanz: 0.2330 g CO_2 = 78.20% $C_{15}H_{10}NCOO$.

$Fe : Cl : C_{15}H_{10}NCOO = 3.00 : 4.00 : 6.34$.

0.1382 g Substanz: 0.0164 g Fe_2O_3 = 8.21% Fe. — 0.1422 g Substanz: 0.0385 g AgCl = 6.69% Cl.

$Fe : Cl = 3.00 : 3.84$.

Die experimentellen Angaben über das Ferrilaurinat sind bereits oben S. 91 mitgeteilt.

V. Ferrisalze der 3-Phtalsäuren.

1. Mono-o-phtalat der Diphtalato-triferribase.

Vgl. oben S. 91.

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6C_4(COO)_2)_2\\(OH)_3\end{matrix}\right] C_6H_4(COO)_2 + x\,H_2O\,.$$

Man löst 44.4 g Phtalsäureanhydrid ($^3/_{10}$ Mol) in einer Lösung von 24.0 g Natriumhydroxyd ($^6/_{10}$ Mol) in etwa 500 ccm Wasser in der Hitze, filtriert, verdünnt auf etwa 2 Liter und fügt eine frisch bereitete Lösung von 54.0 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ($^2/_{10}$ Mol) in etwa 2 Liter Wasser in der Kälte hinzu. Der entstehende rotbraune Niederschlag wird abgesaugt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis eine Probe von ihm in Salpetersäure gelöst sich als chlorfrei erweist. Hierauf wurde er bei 30—40° zwei Tage lang getrocknet.

Analysen:

0.1362 g Substanz: 0.0320 g Fe_2O_3 = 16.43% Fe. — 0.1844 g Substanz: 0.2003 g CO_2 = 50.62% $C_6H_4(COO)_2$.

Hiernach verhält sich $Fe : C_6H_4(COO)_2 = 3.00 : 3.12$.

0.3650 g Substanz: 0.0798 g Fe_2O_3 = 15.29% Fe. — 0.1656 g Substanz: 0.1674 g CO_2 = 47.1% $C_6H_4(COO)_2$.

Hiernach verhält sich $Fe : C_6H_4(COO)_2 = 3.00 : 3.12$.

In der Absicht, einen phtalsäurereicheren Körper darzustellen, erhitzten wir 5.0 g des gefällten Ferriphtalates in 50 ccm abs. Alkohol mit 9.0 g Phtalsäure am Rückflußkühler mehrere Stunden lang, wobei Lösung eintrat. Aus der filtrierten Lösung schied sich zunächst Phtalsäure und dann ein gelbes Ferriphtalat aus. Wir befreiten es durch wiederholtes Schütteln mit viel heißem Wasser (jeweils $^1/_2$ Liter) von der beigemengten Phtalsäure (eine Probe muß unter dem Mikroskop davon frei sein) und trockneten es mehrere Tage über Schwefelsäure. Die Analyse zeigte, daß das Ausgangsphtalat bei dieser Umkristallisation sich nicht verändert hatte, nur der Wassergehalt war ein anderer. Dieses Ferriphtalat bildet ein gelbes, sehr feines Pulver.

Analysen:

0.2026 g Substanz: 0.0640 g Fe_2O_3. — 0.1854 g Substanz: 0.2632 g CO_2. — 0.1874 g Substanz: 0.0586 g Fe_2O_3. — 0.1260 g Substanz: 0.1730 g CO_2.

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(COO)_2)_2\\(OH)_3\end{matrix}\right] C_6H_4(COO)_2 + 3\,H_2O\ (764.7)\,.$$

Ber.:	Fe 21.91,	$C_6H_4(COO)_2$	64.35.
Gef.:	Fe 22.09,	„	64.0.
	Fe 21.87,	„	66.1.[1]

[1] Dieser zu hohe Wert rührt jedenfalls daher, daß dieses Präparat noch nicht völlig von der beigemengten Phtalsäure befreit war.

2. Nitrat-phtalat der Triphtalato-triferribase.

Man löst 7.5 g gefälltes Phtalat (Nr. 1) mit 15.3% Eisen in 25 ccm eines Alkohols, der durch Vermischen von 95 ccm abs. Alkohol mit 5 ccm Wasser erhalten wurde, unter Zusatz von 6.0 g 20%iger Salpetersäure (auf ein Atom Eisen etwa ein Mol. Salpetersäure) durch Erhitzen am Rückflußkühler auf. Aus der heiß filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das in der Überschrift genannte Nitrat-phtalat aus als orange gefärbtes, feines, sandiges Pulver, das auf Ton vorzüglich abtrocknete. Es läßt sich nicht mit Alkohol waschen, da es hierbei verklebt. Vom Ton weggenommen wurde es drei Stunden bei 40—50° getrocknet. Da Ferrinitrat in Alkohol leicht löslich ist, kommt eine Verunreinigung des Körpers durch dieses nicht in Frage. Während das Verhältnis $Fe : NO_3$ bei den einzelnen Präparaten immer um 3 : 1 lag, war der Gehalt an Phtalsäure bei einigen etwas kleiner als dem Verhältnis 3 : 3.5 entspricht. Dies rührt wohl daher, daß auch gelegentlich sich Salze ausscheiden, welche im Anion keine Phtalsäure enthalten und sich dem Nitratphtalat beimengen. Da alle diese Körper pulverförmig sind, wird erst durch die Analyse eine solche Beimengung erkannt.

Analysen:

0.1884 g Substanz: 0.0490 g Fe_2O_3. — 1.3866 g Substanz: 16.17 ccm 1/10-n. HCl. — 0.2128 g Substanz: 0.2914 g CO_2. — 0.2278 g Substanz: 0.3130 g CO_2. — 0.1560 g Substanz: 0.0416 g Fe_2O_3. — 1.0530 g Substanz: 11.27 ccm 1/10-n. HCl. — 0.1994 g Substanz: 0.2668 g CO_2.

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4COO)_2)_3\\ OH\end{matrix}\right]_2 \begin{matrix}(NO_3)_2\\ C_6H_4(COO)_2\end{matrix} + 8\,H_2O\ (1785.5).$$

Ber.:	Fe 18.77,	$C_6H_4(COO)_2$	64.31,	NO_3	6.95.
Gef.:	Fe 18.2,	„	63.8,	NO_3	7.2.
	Fe 18.6,	„	64.0,	NO_3	6.6.
		„	62.3.		

3. Perchlorat-phtalat der Triphtalatobase.

Man löst 7.0 g des gefällten Ferriphtalats mit 15.3% Eisen (Nr. 1) in 30 ccm desselben Alkohols, wie er bei der Darstellung des Nitrats (s. oben) benutzt wurde, unter Zusatz von 5.0 g 20%iger Überchlorsäure (auf 1 Atom Eisen rund 0.5 Mol. Überchlorsäure) durch Erhitzen am Rückflußkühler auf und filtriert heiß, sobald sich das Phtalat gelöst hat. Erhitzt man länger, so tritt Zersetzung ein. Schon beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Perchlorat-phtalat in Form eines orange gefärbten Pulvers aus. Man streicht es auf Ton und trocknet es zwei Stunden bei

40—50°. Bei diesem Perchlorat-phtalat ist das Verhältnis Fe : Phtalsäure konstanter als beim Nitrat-phtalat, dagegen sind bei allen Präparaten die Werte für Überchlorsäure etwas zu hoch. Vermutlich liegt eine Beimengung eines an Überchlorsäure reicheren Salzes vor; eine solche von Ferriperchlorat ist nicht möglich, da dieses in Alkohol leicht löslich ist.

Analysen:

0.2764 g Substanz: 0.0704 g Fe_2O_3. — 0.2630 g Substanz: 0.0426 g AgCl. — 0.1724 g Substanz: 0.2158 g CO_2. — 0.1925 g Substanz: 0.0496 g Fe_2O_3. — 0.2986 g Substanz: 0.0494 g AgCl. — 0.1690 g Substanz: 0.0433 g Fe_2O_3. — 0.2347 g Substanz: 0.0376 g AgCl.

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_6H_4(COO)_2)_3\\OH\end{matrix}\right]_3 (ClO_4)_3 C_6H_4(COO)_2 + 18\,H_2O\ (2816.6).$$

Ber.: Fe 17.85, $C_6H_4(COO)_2$ 58.24, ClO_4 10.59.
Gef.: Fe 17.81, „ 58.33, ClO_4 11.2.
Fe 18.02, ClO_4 11.5.
Fe 17.92, ClO_4 11.1.

Analyse eines über Schwefelsäure getrockneten, etwas wasserreicheren Salzes.

0.1308 g Substanz: 0.0316 g Fe_2O_3 = 16.9% Fe. — 0.2096 g Substanz: 0.0332 g AgCl = 10.99% ClO_4. — 0.2168 g Substanz: 0.2608 g CO_2 = 56.06% $C_6H_4(COO)_2$.

Hiernach verhalten sich $Fe : C_6H_4(COO)_2 : ClO_4 = 9.0 : 10.1 : 3.2$.

Die experimentellen Angaben über das Ferri-i-phtalat sind schon oben S. 93 mitgeteilt.

Das aus Lösungen von Natriumterephtalat mit Eisenchlorid (3 Natriumphtalat : 2 Eisenchlorid) gefällte Ferriterephtalat enthielt, auch wenn die Lösungen sehr verdünnt waren, stets Terephtalsäure beigemengt. Da sich diese nicht beseitigen ließ, weil es kein Lösungsmittel für sie gibt, konnte das Ferriterephtalat nicht analysiert werden. Auch scheiterten alle Versuche, andere Verbindungen aus ihm darzustellen, wie oben S. 94 schon ausgeführt wurde. Es bildet ein dunkelbraunes Pulver.

VI. Ferrisalze der Kampfersäure.

Vgl. oben S. 94.

1. Monocamphorat der Tricamphorato-triferribase.

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_8H_{14}(COO)_2)_3\\OH\end{matrix}\right] C_8H_{14}(COO)_2 + x\,H_2O\,.$$

Man löst 30.0 g Kampfersäure ($^{1.5}/_{10}$ Mol) in etwa 500 ccm Wasser unter Zusatz von 12.0 g Natriumhydroxyd ($^{3}/_{10}$ Mol) — die

Lösung darf eher schwach sauer als alkalisch sein —, filtriert, verdünnt auf etwa 2 Liter und fügt in der Kälte eine frisch bereitete Lösung von 27.0 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in etwa 1 Liter Wasser hinzu. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis eine Probe von ihm in Salpetersäure gelöst sich als chlorfrei erweist. Schließlich wird er bei 40° mehrere Stunden getrocknet. Das Salz bildet ein braunrotes Pulver.

Analysen:

0.1860 g Substanz: 0.0388 g Fe_2O_3 = 14.59% Fe. — 0.2078 g Substanz: 0.3148 g CO_2 = 68.21% $C_8H_{14}(COO)_2$.

Hiernach verhält sich $Fe : C_8H_{14}(COO)_2 = 3.00 : 3.96$.

2. Saures Camphorat-perchlorat der Tricamphorato-triferribase.

Vgl. oben S. 95.

Man löst 3.0 g Kampfersäure ($^{1.5}/_{100}$ Mol) in 40 ccm 50%igem Alkohol und fügt in der Kälte eine Lösung von 4.62 g Ferriperchlorat[1] ($^{1}/_{100}$ Mol) in 10 ccm ebenfalls 50%igem Alkohol hinzu. Die Lösung nimmt eine tief dunkelrote Farbe an. Auf Zusatz von 20 ccm Wasser fällt ein Niederschlag aus, der das in Rede stehende Salz darstellt. Man saugt ihn ab, trocknet ihn und wäscht ihn dann mit 96%igem Alkohol. Würde man ihn feucht mit Alkohol waschen, so würde er schleimig werden. Schließlich wird er drei Stunden bei 40° getrocknet. Das Salz bildet ein gelbrotes Pulver.

Analysen:

0.2234 g Substanz: 0.0413 g Fe_2O_3. — 0.2436 g Substanz: 0.0270 g AgCl. — 0.1942 g Substanz: 0.2984 g CO_2. — 0.1494 g Substanz: 0.0288 g Fe_2O_3. — 0.2186 g Substanz: 0.0242 g AgCl. — 0.2312 g Substanz: 0.3636 g CO_2.

$$\left[Fe_3(C_8H_{14}(COO)_2)_3\right]\begin{matrix}ClO_4\\ OOCC_8H_{14}COOH\\ OOC\end{matrix}>C_8H_{14} + 15\,H_2O\ (2589.3).$$
$$\left[Fe_3(C_8H_{14}(COO)_2)_3\right]\begin{matrix}OOC\\ OOCC_8H_{14}COOH\\ ClO_4\end{matrix}$$

Ber.:	Fe 12.94,	$C_8H_{14}(COO)_2$	68.86,	ClO_4	7.68.
Gef.:	Fe 12.93,	„	69.19,	ClO_4	7.69.
	Fe 13.5[2]	„	70.8[2]	ClO_4	7.68.

[1] $Fe(ClO_4)_3 \cdot 6\,H_2O$ (462); s. *Z. anorg. Chem.* **84** (1913), 367.

[2] Diese Werte sind beide etwas zu hoch, das betreffende Salz war etwas wasserärmer als das der ersten Analyse.

3. Saures Camphorat-nitrat der Tricamphorato-triferribase.

Vgl. oben S. 95.

Man löst 3.0 g Kampfersäure ($^{1.5}/_{100}$ Mole) in 40 ccm 50%igem Alkohol und fügt eine Lösung von 4.0 g Ferrinitrat[1] ($^{1}/_{100}$ Mol) in 10 ccm desselben Alkohols hinzu. Aus der tief dunkelroten Lösung wird durch Zusatz von 20 ccm Wasser ein gelbroter Niederschlag gefällt, der das in der Überschrift genannte Salz vorstellt. Man saugt ihn ab, trocknet ihn, wäscht ihn hierauf mit 96%igem Alkohol und trocknet ihn schließlich drei Stunden lang bei 40°. Er bildet ein gelbrotes Pulver.

Analysen:

0.1696 g Substanz: 0.0346 g Fe_2O_3. — 0.9338 g Substanz: 7.48 ccm 1/10-n. HCl. — 0.1704 g Substanz: 0.2762 g CO_2. — 0.1738 g Substanz: 0.0354 g Fe_2O_3. — 1.1106 g Substanz: 9.19 ccm 1/10-n. HCl. — 0.1372 g Substanz: 0.2216 g CO_2.

$$\left[Fe_3(C_8H_{14}(COO)_2)_3\right]_3\begin{matrix}(NO_3)_3\\(C_8H_{14}(COO)_2)_2\\\left(C_8H_{14}\begin{matrix}COOH\\COO\end{matrix}\right)_2\end{matrix} + 15\,H_2O\ (3536.3).$$

Ber.:	Fe 14.21,	$C_8H_{14}(COO)_2$	72.83,	NO_3	5.26.
Gef.:	Fe 14.27,	„	72.98,	NO_3	4.96.
	Fe 14.25,	„	72.72,	NO_3	5.13.

VII. Ferrisalze der Bernsteinsäure.

Vgl. oben S. 96.

Daß der Niederschlag, der aus Alkalisuccinat und Eisenchlorid entsteht, in der Fällungsflüssigkeit gelatinös wird und daher nicht einheitlich sein kann, ist schon oben (S. 96) erwähnt worden.

Nitratsuccinat der Trisuccinato-triferribase.

Man löst 3.5 g Bernsteinsäure ($^{3}/_{100}$ Mole) und 8.0 g Ferrinitrat ($^{2}/_{100}$ Mole) in 20 ccm 96%igem Alkohol durch Kochen und filtriert die Lösung heiß. Beim Erkalten scheidet sich das in Rede stehende Succinatnitrat in Form eines braunroten Pulvers aus. Man saugt es ab, streicht es auf Ton und trocknet es drei Stunden bei 40—50°.

Analysen:

0.2190 g Substanz: 0.0706 g Fe_2O_3. — 1.2829 g Substanz: 17.84 ccm 1/10-n. HCl. — 0.2356 g Substanz: 0.1940 g CO_2. — 0.2568 g Substanz: 0.0830 g Fe_2O_3. — 0.7900 g Substanz: 11.44 ccm 1/10-n. HCl.

$$\left[Fe_3(C_2H_4(COO)_2)_3\begin{matrix}\\(OH)\end{matrix}\right]\begin{matrix}NO_3\\C_2H_4(COO)_2\end{matrix} + 10\,H_2O\ (1485.5).$$

Ber.:	Fe 22.56,	$C_2H_4(COO)_2$	54.67,	NO_3	8.35.
Gef.:	Fe 22.55,	„	54.3,	NO_3	8.6.
	Fe 22.61,		NO_3	9.0.	

[1] $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (404).

VIII. Ferrisalze der Fumarsäure.

Vgl. oben S. 96ff.

1. Fumarat der Difumarato-triferribase.

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_4H_2O_4)_2\\(OH)_3\end{matrix}\right] C_4H_2O_4 + x\,H_2O\,.$$

Man löst 7.0 g Fumarsäure ($^6/_{100}$ Mole) in 500 ccm Wasser unter Zusatz von 4.8 g Natriumhydroxyd ($^{12}/_{100}$ Mole) und fügt in der Kälte eine Lösung von 10.8 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ($^4/_{100}$ Mole) in 200 ccm Wasser hinzu, wäscht den entstandenen Niederschlag mit kaltem Wasser chlorfrei und trocknet ihn schließlich zwei Tage lang bei 40—50°. Das Salz bildet ein fleischrotes Pulver.

Analysen:

0.1360 g Substanz: 0.0468 g Fe_2O_3 = 24.07% Fe. — 0.1806 g Substanz: 0.1414 g CO_2 = 50.72% $C_2H_2(COO)_2$.

Hiernach verhält sich $Fe : C_2H_2(COO)_2 = 3.00 : 3.09$.

0.2658 g Substanz: 0.0660 g Fe_2O_3 = 17.37% Fe. — 0.2496 g Substanz: 0.1486 g CO_2 = 38.57% $C_2H_2(COO)_2$.

Hiernach verhält sich $Fe : C_2H_2(COO)_2 = 3.00 : 3.24$.

2. Chloridfumarat der Trifumarato-triferribase.

Vgl. oben S. 97.

Man erhitzt 3.5 g Fumarsäure ($^3/_{100}$ Mole) in einer Lösung von 8.1 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ($^3/_{100}$ Mole) in 10 g Wasser auf dem Wasserbade eine Stunde lang. Hierbei scheidet sich ein fleischroter Niederschlag aus, der das Chloridfumarat vorstellt. Man saugt ihn ab, streicht ihn auf Ton und behandelt ihn, da er viel freie Fumarsäure beigemischt enthält, wiederholt mit 96%igem Alkohol, bis eine Probe unter dem Mikroskop sich als frei von Fumarsäure erweist. Schließlich wird das Salz drei Stunden lang bei 40—50° getrocknet. Es bildet ein feines fleischrotes Pulver.

Analysen:

0.1758 g Substanz: 0.0600 g Fe_2O_3. — 0.2170 g Substanz: 0.0494 g AgCl. — 0.1336 g Substanz: 0.1188 g CO_2. — 0.1888 g Substanz: 0.0628 g Fe_2O_3. — 0.1650 g Substanz: 0.0378 g AgCl. — 0.1564 g Substanz: 0.0524 g Fe_2O_3. — 0.2160 g Substanz: 0.0422 g AgCl. — 0.1612 g Substanz: 0.1374 g CO_2.

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_2H_2(COO)_2)_3\\(OH)\end{matrix}\right]_2 \begin{matrix}Cl_2\\C_2H_2(COO)_2\end{matrix} + 9\,H_2O\ (1400.3)\,.$$

Ber.:	Fe 23.93,	$C_2H_2(COO)_2$ 57.00,	Cl 5.06.	
Gef.:	Fe 23.87,	„	57.6,	Cl 5.6.
	Fe 23.3,	„		Cl 5.7.
	Fe 23.4[1],	„	55.2[1],	Cl 4.8.

[1] Diese Werte sind beide etwas zu niedrig, das betreffende Salz war etwas wasserreicher als das der ersten Analyse.

3. Perchlorat-fumarat der Trifumarato-triferribase.

Vgl. oben S. 97.

Man erhitzt 2.3 g Fumarsäure ($^2/_{100}$ Mole) in einer Lösung von 4.6 g Ferriperchlorat[1] ($^1/_{100}$ Mol) in 20 ccm Wasser etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Hierbei scheidet sich das fleischrote Perchloratfumarat aus. Man behandelt es genau wie das Chloridfumarat (Nr. 2, S. 116). Es bildet ein feines, fleischrotes Pulver.

Analysen:

0.1104 g Substanz: 0.0334 g Fe_2O_3. — 0.1500 g Substanz: 0.0265 g AgCl. — 0.1790 g Substanz: 0.1496 g CO_2. — 0.2648 g Substanz: 0.0813 g Fe_2O_3. — 0.2602 g Substanz: 0.0453 g AgCl. — 0.2670 g Substanz: 0.0830 g Fe_2O_3. — 0.2068 g Substanz: 0.0374 g AgCl. — 0.2161 g Substanz: 0.1756 g CO_2.

$$\begin{bmatrix} Fe_3(C_2H_2(COO)_2)_3 \\ OH \end{bmatrix}_2 (ClO_4)_2 \\ C_2H_2(COO)_2 + 7\,H_2O \quad (1492.2).$$

Ber.:	Fe 22.46,	$C_2H_2(COO)_2$ 53.49,	ClO_4 13.33.
Gef.:	Fe 22.43,	„ 54.1,	ClO_4 12.3.
	Fe 21.7[3],	„	ClO_4 12.1.
	Fe 21.5[2],	„ 52.6[2],	ClO_4 12.5.

4. Nitrat-fumarat der Trifumaratobase.

Vgl. oben S. 97.

Man erhitzt 3.5 g Fumarsäure ($^3/_{100}$ Mole) in einer Lösung von 9.0 g Ferrinitrat[3] (etwas mehr als $^2/_{100}$ Mole) in 15 g Wasser etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Hierbei scheidet sich das fleischrote Nitratfumarat aus. Man behandelt es genau wie das Chlorid- und Perchlorat-fumarat (Nr. 2, S. 116 u. 117). Es bildet ein feines, fleischrotes Pulver, unter dem Mikroskop lange, gerade abgeschnittene Stäbchen.

Analysen:

I. 0.1778 g Substanz: 0.0540 g Fe_2O_3 = 21.24% Fe. — 0.5942 g Substanz: 6.46 ccm 1/10-n. HCl = 7.78% NO_3. — 0.1492 g Substanz: 0.1192 g CO_2 = 51.76% $C_2H_2(COO)_2$. — 0.1554 g Substanz: 0.1244 g CO_2 = 51.86% $C_2H_2(COO)_2$.

Hiernach verhalten sich $Fe : C_2H_2(COO)_2 : NO_3 = 3.00 : 3.57 : 1.01$.

II. 0.1756 g Substanz: 0.0594 g Fe_2O_3 = 23.66% Fe — 0.6766 g Substanz: 9.22 ccm 1/10-n. HCl = 8.45% NO_3. — 0.1658 g Substanz: 0.1357 g CO_2 = 53.02% $C_2H_2(COO)_2$.

Hiernach verhalten sich $Fe : C_2H_2(COO)_2 : NO_3 = 3.0 : 3.3 : 0.97$.

---

[1] Siehe Anmerkung 1, S. 114.

[2] Diese Werte sind alle niedriger als diejenigen der ersten Analyse, das Salz war etwas wasserreicher.

[3] Siehe Anmerkung 1, S. 115.

Die experimentellen Angaben über das Ferrimaleinat und angeblich einfache Ferrioxalate sind bereits oben S. 97ff. mitgeteilt.

IX. Ferrisalze der Hemimellithsäure und der Akonitsäure

Vgl. oben S. 99ff.

a) Eisensalz der Hemimellithsäure,

$$\left[\begin{matrix}Fe_3C_6H_3(COO)_3\\(OH)_3\end{matrix}\right] C_6H_3(COO)_3 + x\,H_2O\,.$$

Man löst 2.1 g Hemimellithsäure ($^1/_{100}$ Mol) unter Zusatz von 1.2 g Natriumhydroxyd ($^3/_{100}$ Mole) in 200 ccm Wasser und fügt eine frischbereitete Lösung von 2.7 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ($^1/_{100}$ Mol) in 100 ccm Wasser hinzu. Die entstandene, schokoladenbraune Fällung wäscht man mit kaltem Wasser so lange, bis eine Probe in Salpetersäure gelöst sich als chlorfrei erweist. Schließlich trocknet man einige Stunden bei 40—50°. Das Salz bildet ein feines, schokoladenbraunes Pulver.

Analysen:

0.2000 g Substanz: 0.0568 g Fe_2O_3 = 19.86% Fe. — 0.2338 g Substanz: 0.2418 g CO_2 = 54.07% $C_6H_3(COO)_3$.

Hiernach verhalten sich $Fe : C_6H_3(COO)_3 = 3.0 : 2.2$.

b. Eisensalz der Akonitsäure,

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(C_3H_3(COO)_3)_2\\(OH)_2\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}Fe_3(C_3H_3(COO)_3)_2\\(OH)\end{matrix}\right] C_3H_3(COO)_3 + x\,H_2O\,.$$

Man löst 1.74 g Akonitsäure ($^1/_{100}$ Mol) unter Zusatz von 1.59 g wasserfreiem Natriumkarbonat ($^3/_{200}$ Mole) in etwa 400 ccm Wasser und fügt eine Lösung von 2.7 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ($^1/_{100}$ Mol) in etwa 100 ccm Wasser hinzu. Der entstehende rotbraune Niederschlag wird gründlich mit kaltem Wasser gewaschen und bei 40—50° einige Stunden getrocknet.

Analysen:

0.1264 g Substanz: 0.0372 g Fe_2O_3 = 20.59% Fe. — 0.1524 g Substanz: 0.1254 g CO_2 = 53.31% $C_6H_3(COO)_3$.

Hiernach verhält sich $Fe : C_6H_3(COO)_3 = 3.00 : 2.52$.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität, 5 April 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 1915.

Das Erstarrungsbild der Silber-Arsen-Legierungen.

Von W. Heike und A. Leroux.

Mit 1 Figur im Text und 4 Tafeln.

Mit der metallographischen Untersuchung der oben genannten Legierungsreihe haben sich bisher nur K. Friedrich und A. Leroux[1] befaßt. Da sie jedoch nur Zusammensetzungen prüfen konnten, die weniger als 25 At.-% (etwa 18 Gew.-%) Arsen enthielten, war das Ergebnis recht unvollständig und für ein sicheres Urteil über den Zustand dieser Legierungen nicht gut brauchbar. Ihr Schaubild besteht aus einem Kurventeile, der der Kristallisation eines sehr silberreichen Mischkristalles entspricht, und einer eutektischen Horizontalen bei 528°; die Zusammensetzung des Eutektikums hat aber nicht mehr aufgefunden werden können. Die silberreichen Mischkristalle sollen etwa bis zu 1.5 At.-% (ungefähr 1 Gew.-%) Arsen enthalten.

Unsere Aufgabe war, die Versuche zu vervollständigen und die früheren Forschungsergebnisse nachzuprüfen. Wir bedienten uns zu unseren thermischen Untersuchungen eines flaschenförmigen Schmelzgefäßes aus Porzellan oder „Siloxyd", das nach dem Beschicken mit den beiden Stoffen Silber und Arsen ausgepumpt und zugeschmolzen wurde. In den Boden dieses Gefäßes ist eine einseitig geschlossene Röhre eingeformt, in die die Lötstelle des Thermoelementes zu liegen kommt.[2] Die Schmelzung erfolgt in einem elektrisch geheizten Röhrenofen, der drehbar auf einem Gestelle angebracht ist, damit das Schmelzgut gründlich gemischt werden kann. Eine weitere Einrichtung bezweckt, während der Drehung das Schmelzgefäß an seiner Stelle unbeweglich festzuhalten. Im übrigen ist der Ofen während der Erhitzung vollständig geschlossen bis auf eine enge Öffnung im Boden, durch die das Thermoelement eingeführt wird.

Ist der Arsengehalt der zu prüfenden Legierungen so groß, daß das Schmelzgefäß nicht mehr ohne eine schützende Hülle dem Dampfdrucke standhalten würde, so kommt es in ein sich nach einer Seite verjüngendes starkes Porzellanrohr, das nun mit Sand gefüllt und

[1] *Metallurgie*, III. Jahrg. (1906), Heft 6.

[2] Näheres: *Int. Zeitschr. f. Metallographie* **4** (1913), Heft 2.

durch einen Deckel fest verschlossen wird. Das Thermoelement gelangt wieder von der unteren Ofenseite durch die Verjüngung des Porzellanrohres hindurch an seinen Platz und wird nun durch eine besondere Vorrichtung festgeklemmt. Der für diese Versuche gebaute Ofen ist natürlich größer als der oben erwähnte, kann aber auch zum Zwecke der Mischung bequem gedreht werden.

Das verwendete Silber war chemisch reines Elektrolytsilber der kgl. Halsbrücker Hütte bei Freiberg, das Arsen solches der Marke „Kahlbaum", das in luftleeren Glasröhren verschickt wird und deshalb auch vollkommen unoxydiert ist. Das Thermoelement war bei der beschriebenen Versuchsanordnung mit Hilfe der Schmelzpunkte von Blei, Antimon und Silber geeicht worden. Die Menge des Schmelzgutes betrug 10 und 15 g.

Tabelle 1.

Nr.	Arsengehalt		Wärmetönungen Grad C.			
	Gewichts-%	Atom-	I	II	III	IV
1	0.00	0.00	961.5	—	—	—
2	2.00	2.85	929	(595)	—	—
3	3.00	4.26	908	(595)	—	—
4	4.90	6.90	875	595	(540)	undeutlich
5	10.00	13.78	763	595	539	374
6	13.90	18.85	651	595	540	374
7	18.90	25.10	—	—	539	374
8	28.35	36.27	622	—	540	374
9	36.00	44.73	648	—	540	374
10	46.76	55.80	658	—	540	374
11	57.50	66.06	683	—	540	374
12	64.66	72.47	715	—	539	374
13	80.90	85.80	763	—	539	374
14	86.40	90.13	778	—	540	undeutlich
15	99.30	99.51	812	—	539	—
16	100.00	100.00	814.5	—	—	—

Aus der Tabelle 1 ist zu entnehmen, welche Wärmetönungen vorhanden sind und wo sie liegen. Und das auf Grund dieser Tafel und des mikroskopischen Befundes gezeichnete Schaubild über die Vorgänge bei der Erstarrung und weiteren Abkühlung der Legierungen ist durch Fig. 1 in der c-t – Ebene dargestellt. Es ist im allgemeinen dadurch gekennzeichnet, daß mit Ausnahme eines kleinen Bereiches auf der linken Seite überall Eutektikum auftritt; jedoch sind noch zwei wesentliche Wärmetönungen festgestellt worden, die bei den früheren Untersuchungen übersehen worden sind. Die erste bei 595° gelegene bedeutet die Einwirkung einer flüssigen auf eine feste

Phase unter Bildung eines Mischkristalles β, die zweite den eutektoidischen Zerfall dieses Mischkristalles bei 374° C.

Die höher gelegene war wohl deutlich als solche erkennbar, aber nicht sehr stark ausgeprägt. Sind die hier aufeinander wirkenden Mengen nur einigermaßen nennenswert, so ist die Umsetzung bei gewöhnlicher Abkühlung unvollständig, und das Gefüge zeigt drei Bestandteile: die beiden Mischkristalle α und β (letzteren bei langsamerer Abkühlung auch wohl eutektoidisch zerfallen) und das Erstarrungseutektikum (Fig. 11). War die an der Umwandlung teilnehmende Mutterlauge bis auf kleine Pünktchen aufgezehrt und läßt

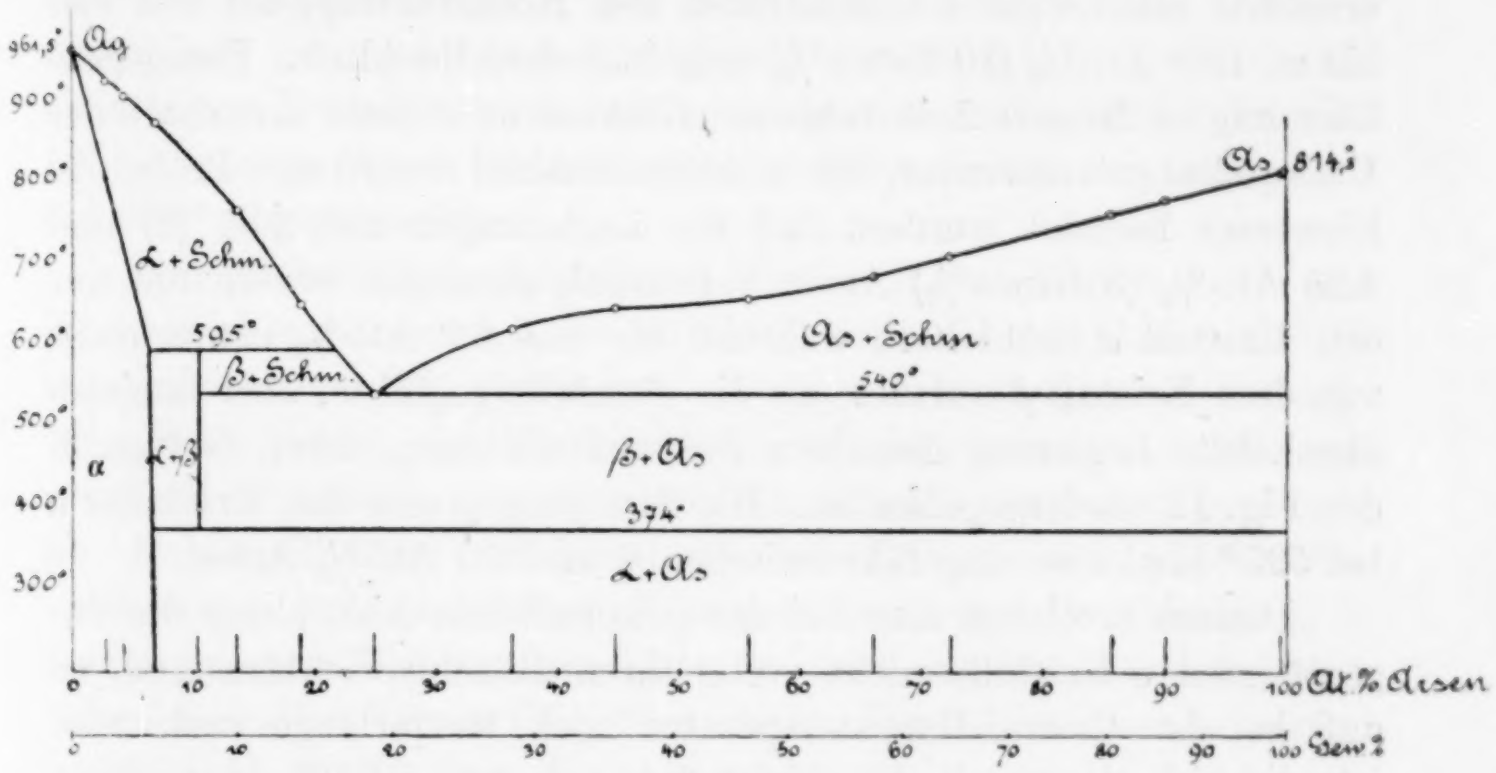


Fig. 1.

man nun vollends abkühlen, so wirken diese Pünktchen bei dem eutektoidischen Zerfalle des Kristalles β als Keime, und man erhält ein Bild ähnlich wie Fig. 15: inmitten des Mischkristalles β, der häufig noch nichts von einem deutlichen Zerfalle zeigt, liegt eine mehr oder weniger große, scharf begrenzte Stelle mit gut sichtbarem Eutektikum; jedoch ist das eutektische Gefüge erheblich feiner als das des Erstarrungseutektikums und von der gewöhnlichen lamellaren Form des Eutektoids durch das punktförmige Auftreten des Arsens verschieden. Dieses Eutektoid, so muß man es seinem Wesen nach wohl bezeichnen, läßt sich ebenso wie das Erstarrungseutektikum leicht durch Ätzung mit Kalilauge zum Vorschein bringen und kann mit diesem bei oberflächlicher Betrachtung verwechselt werden, obwohl bei stärkerer Vergrößerung deutliche Unterschiede wahrzunehmen sind. Nicht in jedem β-Kristall ist es anzutreffen, sofern

die Abkühlung nicht allzu schnell vor sich ging, und wird gänzlich zum Verschwinden gebracht, wenn der Metallkönig hinreichend lange in einer Temperatur verweilt, die nicht weit unter der Umwandlungstemperatur liegt. Dann wird kein punktförmiges, sondern ein lamellares Eutektoid erhalten (Fig. 16).

Welches sind nun die dem wirklichen Gleichgewichtszustande entsprechenden Arsengehalte der Mischkristalle α und β bei 595°? Nach dem Verlaufe der Abkühlung schien die Sättigung des Kristalles α unter 3 At.-% (etwa 2 Gew.-%) Arsen zu liegen, da eine solche Legierung noch eine Wärmetönung verriet; bei 6.9 At.-% (4.9 Gew.-%) erreichte diese sogar schon ziemlich den Höchstbetrag, der von hier bis zu 13.8 At.-% (10 Gew.-%) ungefähr derselbe blieb. Demgegenüber zeigten längere Zeit dauernde Glühversuche dicht unterhalb der Umwandlungstemperatur, die mit einem Abschrecken der Proben in Eiswasser beendet wurden, daß die Legierungen mit 2.85 (2) und 4.25 At.-% (3 Gew.-%) Arsen vollständig homogen waren und nur den Kristall α enthielten, während die mit 6.9 At.-% etwas mehr von dem Kristall β aufwies, als die ebenfalls geglühte, aber langsam abgekühlte Legierung derselben Zusammensetzung, deren Gefüge in der Fig. 12 wiedergegeben ist. Die Sättigungsgrenze des Kristalles α bei 595° liegt also ungefähr zwischen 6 und 6.5 At.-% Arsen.

Danach erreichen also bei der gewöhnlichen Abkühlung die ungesättigten α-Kristalle nicht völlig ihren Gleichgewichtszustand, so daß bei der Umwandlungstemperatur noch Mutterlauge vorhanden ist, die sich dann mit den Kristallen umsetzt. Läßt man diese Legierungen sehr langsam erstarren, so geben sie hier keine Wärmetönung; bei der oben erwähnten mit 6.9 At.-% ist sie aber wesentlich schwächer geworden.

Auf diesen Umstand, daß ohne besondere Vorkehrungen kein völliger Gleichgewichtszustand zu erhalten ist, und auf jenen anderen, daß in solchen schnell abgekühlten Legierungen ein verhältnismäßig grobes punktförmiges Eutektoid vorgefunden wird, ist es zurückzuführen, daß nach der früheren Arbeit über diesen Gegenstand selbst in Legierungen mit 2 At.-% Arsen noch Erstarrungseutektikum vorkommen soll.

In gleicher Weise wurde durch Glühen und die sich anschließende mikroskopische Untersuchung auch die dem Gleichgewichte entsprechende Zusammensetzung des Kristalles β für die Temperatur 595° bestimmt. Sie liegt ziemlich genau bei 10.5 At.-% (7.5 Gew.-%) Arsen. Die Fig. 14, die von dem Schliffe einer geglühten und lang-

sam abgekühlten Legierung mit 10.0 At.-% (7.2 Gew.-%) Arsen abgenommen ist, stimmt, was die Mengenverhältnisse der Gefügebestandteile betrifft, genau überein mit dem Bilde, das uns eine geglühte und abgeschreckte Legierung derselben Zusammensetzung bietet.

Die Dauer des Glühens betrug je nach dem Arsengehalte 3 bis 6 Stunden, eine Zeit, die in allen Fällen genügte, die Umsetzung zu vervollständigen.

Aus dem Vergleiche der Gefügebilder, die uns von einer etwas unter 595° abgeschreckten und einer sehr langsam während mehrerer Stunden abgekühlten Legierung geliefert werden, ist zu entnehmen, daß die Zusammensetzung des Kristalles β sich bei der weiteren Abkühlung gar nicht ändert, während der Mischkristall α mit abnehmender Temperatur ein wenig reicher an Arsen wird. Die bei 500° abgeschreckten Proben hatten ziemlich genau das Gefüge der bei 595° abgeschreckten.

Der eutektoidische Zerfall des Mischkristalles β wird durch eine Wärmewirkung angezeigt, die im Höchstfalle die Abkühlung auf die zweieinhalbfache Zeit verlängert. Bei der mikroskopischen Betrachtung kann jedoch der Mischkristall noch fast homogen erscheinen, wenn die Erkaltung nur einigermaßen schnell vonstatten gegangen ist. Daher gelingt es auch leicht, die feste Lösung durch Abschrecken vollkommen zu unterkühlen. Verzögert man aber die Abkühlung in dem fraglichen Temperaturgebiete, so tritt das Eutektoid in deutlichen Lamellen hervor (Fig. 15 und 16). Fig. 17 ist einer Legierung mit 13.8 At.-% (10 Gew.-%) entnommen, die 4 Stunden dicht unter der Umwandlungstemperatur und nach langsamer Abkühlung 13 Stunden bei 360° geglüht wurde. Neben dem Zerfallseutektikum ist auch eine kleine Stelle des Erstarrungseutektikums mit abgebildet. An einigen Stellen des Schliffes waren die Arsenlamellen des Eutektoids bereits deutlich zu kleinen Punkten umgeformt.

An der Legierung mit 85.8 At.-% (80.9 Gew.-%) Arsen, deren Gefüge durch Fig. 9 wiedergegeben wird, ist bemerkenswert, daß sie keine Spur von Erstarrungseutektikum, sondern außer den großen Arsenkristallen nur Zerfallseutektikum aufweist. Sie war in dem großen Ofen mit der das Schmelzgefäß schützenden Vorrichtung geschmolzen und sehr langsam darin erkaltet: das ganze Arsen des Eutektikums hat sich in die großen Arsenkristalle eingeformt. Die Wärmetönung bei 540° war noch sehr ausgeprägt.

Das bei der Erstarrung sich bildende Eutektikum zeigt in den meisten Fällen eine Neigung zur Unterkühlung, deren Betrag in der

Regel 10 bis 20° ausmacht. Als Folge davon ergeben sich zuweilen Bilder wie in Fig. 7. In diesem Falle erreichte übrigens die Unterkühlung den Höchstbetrag von 30°. Daß die Erstarrungstemperatur sich veränderte, haben wir nicht beobachtet.

Die genaue eutektische Mischung wurde durch mikroskopische Prüfung verschieden zusammengesetzter Legierungen ermittelt und besteht aus 25.1 At.-% (18.9 Gew.-%) Arsen und 74.9 At.-% (81.1 Gew.-%) Silber (Fig. 5).

Die eutektische Legierung hat die besondere Eigentümlichkeit, daß sie vollkommen unterkühlt werden kann. Unsere darauf zielenden Versuche wurden mit einem 13.8 At.-% Arsen enthaltenden Metallkönig angestellt, da arsenreichere weit weniger leicht in der geeigneten Weise zu behandeln sind. Die Fig. 18 ist aus dem Schliffe einer Probe genommen, die bei 550° in Eiswasser abgeschreckt wurde. Schon beim Ätzen zeigt sich ein wesentlicher Unterschied gegenüber den nicht abgeschreckten Legierungen: während hier das Gefüge in kurzer Zeit durch Kali- oder Natronlauge entwickelt wird, kann man abgeschreckte Stücke eine Stunde lang, ja auch mit warmer Kalilauge behandeln, ohne sein Ziel zu erreichen. Bei seitlicher Draufsicht auf die Schlifffläche ist allerdings selbst ohne Ätzung die Verschiedenartigkeit des Gefüges zu erkennen, bei senkrechter Beleuchtung im Mikroskope verschwindet sie aber fast völlig. Erst eine kalte oder angewärmte Cyankaliumlösung bringt sie gut zum Vorschein, da der dem Eutektikum entsprechende Bestandteil je nach der Wirkung des Ätzmittels mehr oder weniger dunkel wird. Fig. 18 gibt eine Stelle einer so geätzten Fläche wieder. Der dunklere Bestandteil blieb selbst bei der Benutzung des Apochromats 2 mit 1.30 Apertur vollkommen homogen (vgl. die tausendfache Vergrößerung in Fig. 20). Nur einige wenige Stellen ließen den eben beginnenden Zerfall erkennen; eine solche findet sich, 500fach vergrößert, in Fig. 21.

Daß es tatsächlich nur diese eine bestimmt zusammengesetzte Legierung ist, die sich unterkühlen läßt, geht aus der Fig. 19 hervor. In diesem Falle wurde die Probe bei 590° abgeschreckt, und man erkennt, daß alles Silber, welches sich über jenen Gehalt hinaus bei dieser Temperatur in der Mutterlauge befand, bei dem Abschrecken abgeschieden wurde.

Durch Anlassen wird der erzwungene Zustand wieder beseitigt, doch ist zu einem deutlichen Erfolge eine Temperatur von wenigstens 300° erforderlich.

Die Erscheinung ist zwar ungewöhnlich, aber bei mehreren Prüfungen einwandfrei festgestellt worden. Wir fügen aber hinzu, daß nur dann auf einen Erfolg gerechnet werden kann, wenn die Abkühlungsverhältnisse so günstig wie möglich sind.

Auf der rechten Seite des eutektischen Punktes gibt es ebenso wie auf der linken nur eine flüssige Phase.

Im festen Zustande vermag das Arsen kein Silber zu lösen, wie aus Fig. 10 hervorgeht. Auch ließ diese Legierung bei 540° noch eine schwache Wärmetönung erkennen.

Der Schmelzpunkt des Arsens ist bereits früher durch einen von uns nach dem gleichen, aber weniger vollkommenen Verfahren zu 830° bestimmt worden.[1] Wir haben jedoch mit unserer neuen Einrichtung, die ein ruhiges und sicheres Arbeiten gestattet, die Bestimmung unter Aufwendung der größten Sorgfalt wiederholt, indem jeder sie für sich, zum Teil mehrfach, ausgeführt hat. Als Schmelzgefäße wurden solche aus „Siloxyd" verwendet. Bei diesen hatte das in den Boden eingelassene Thermoelementschutzrohr die vorgeschriebene Länge von 20 mm und war auch in der Weite gut passend, während die bei den früheren Versuchen gebrauchten Porzellangefäße ein zu kurzes und zu weites Rohr hatten, wodurch die Ergebnisse etwas getrübt werden können. Neuerdings werden allerdings auch diese in richtiger Weise angefertigt.

Die freien Enden der Elementdrähte lagen in Eiswasser und das Thermoelement war mit den schon früher genannten Metallen Blei, Antimon (der Marke „Kahlbaum") und chemisch reinem Elektrolytsilber auf das Genaueste geeicht worden.

Bei der Erhitzung des Arsens stand der Zeiger zwischen 800 $^1/_2$ und 801°, bei der Abkühlung auf 801° nach einer Unterkühlung von 70°. Die Eichung des Elementes erfordert einen Zuschlag von 13.3°. Demnach ist die Erstarrungstemperatur des Arsens abgerundet 814 $^1/_2{}^0$, und wir glauben sagen zu können, daß diese Temperatur auf $\pm\,^1/_2{}^0$ genau festgelegt ist. Unser Ergebnis stimmt übrigens gut mit dem Goubaus überein, der im vorigen Jahre[2] nach einem besonderen Verfahren den Schmelzpunkt bei 817° gefunden hat. Goubau hat die Abdichtung zwischen dem Schmelzgefäße und dem in dieses hineingestellten Thermoelementschutzrohre durch Arsen selbst bewirkt, indem er im oberen Teile des Gefäßes die Arsendämpfe durch künstliche Abkühlung verdichtete.

Über die Entwicklung des Gefüges ist bereits einiges kurz er-

---

[1] *Int. Zeitschr. f. Metallographie* **6** (1914), Heft 3.

[2] *Compt. rend.* **158** (1914), S. 121.

wähnt worden. Wir wollen aber hier im Zusammenhange darüber berichten. Das Erstarrungseutektikum ist schon ohne weiteres nach dem Polieren von dem zuerst erstarrten Bestandteil zu unterscheiden, insbesondere bei Tageslicht, da das Arsen etwas dunkler ist als das Silber. Jedoch wird die Unterscheidung durch die Ätzung wesentlich besser. Als Ätzmittel wurde kalte verdünnte Kalilauge benutzt. Für die Ätzung der unterkühlten eutektischen Legierung war allerdings, wie früher schon erwähnt, die Kalilauge viel weniger geeignet als verdünnte Cyankaliumlösung, die sowohl kalt als auch warm angewendet werden kann. Ebenso wird das Eutektoid am besten mit dieser letzten Lösung hervorgebracht, und bisweilen muß ziemlich lange geätzt werden. Zur Behandlung der Legierungen, die die beiden Mischkristalle α und β enthalten, dient gleichfalls Cyankaliumlösung. Sind sie aber abgeschreckt, so ist häufig auch diese Ätzung erfolglos. Man gelangt dann zum Ziele, wenn die Lösung mit etwas Alkalisulfid versetzt und, wenn nötig, erwärmt wird. In diesem Falle wird der Mischkristall α dunkel, während β hell bleibt. Die Behandlung mit Cyankaliumlösung hat leicht eine ungleichmäßige und unschöne Ätzung zur Folge, die bei der photographischen Wiedergabe oder bei sehr zartem Gefüge störend ist. Deshalb empfiehlt es sich im allgemeinen, nach der Ätzung den Schliff behutsam über weichen, mit Alkohol befeuchteten Sammt zu streichen.

Die Zusammensetzung aller Legierungen wurde auf chemischem Wege nachgeprüft. Wir haben aber lediglich das Silber bestimmt und zwar nach dem Volhardschen Rhodanverfahren, nachdem wir uns durch Versuche überzeugt hatten, daß es bei stark wechselndem Mengenverhältnisse von Arsen zu Silber gute Ergebnisse liefert.

Aus dem Mitgeteilten geht hervor, daß irgendeine chemische Verbindung von Silber und Arsen nicht besteht. Nach Angaben mineralogischer Lehrbücher und nach einer anderen Quelle[1] sollte es eine solche von der Form Ag_3As geben.

Ein erwähnenswertes Nebenerzeugnis unserer Arbeiten ist das Haarsilber, das in feinen, zahlreichen, etwa 1 mm langen Fäden auf der freiliegenden Oberfläche eines Metallkönigs mit 13.8 At.-% (10 Gew.-%) Arsen gewachsen war (Fig. 22). Wie schon früher gesagt, wurde diese Legierung 4 Sunden lang etwas unterhalb 595° und nach langsamer Abkühlung 13 Stunden bei 360° gehalten.

[1] Descams, *Compt. rend.* **86**, S. 1022.

Freiberg i. Sa., Metallographisches Institut der Kgl. Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1915.

Eine neue Methode zur jodometrischen Bestimmung der Rhodan- und Schwefelwasserstoffsäure.

Von F. P. Treadwell und C. Mayr.

1. Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure.

Den ersten Vorschlag zur jodometrischen Bestimmung des Rhodans verdanken wir E. Rupp und A. Schied[1]. Sie konstatierten, daß das Rhodan in saurer und neutraler Lösung durch Jod nicht, in alkalischer Lösung aber nach der Gleichung:

$$KCNS + 4\,J_2 + 8KHCO_3 = K_2SO_4 + 7\,KJ + CNJ + 8\,CO_2 + 4\,H_2O$$

oxydiert wird, wobei 1 g-At. Jod = $^1/_8$ Mol. CNSH. Da jedoch die Reaktion sich nicht momentan, sondern allmählich abspielt, so verfahren sie wie folgt: Die Lösung des Rhodanids wird in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel gebracht, 1 g Natriumbikarbonat und $\frac{n}{10}$ Jodlösung im Überschuß zugesetzt, die Flasche verschlossen, $^1/_2$ Stunde im Dunkeln stehen gelassen und dann das überschüssige Jod mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung, ohne Anwendung von Stärke, bis zur Entfärbung zurücktitriert.

Die Anwendung von Stärke ist, wie Fordos und Gélis[2] zeigten, aus dem Grunde nicht zulässig, weil das Jodcyan auf das Jodid unter Freisetzung von Jod einwirkt:

$$KJ + JCN \rightleftarrows KCN + J_2.$$

Da sich aber diese Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts nur äußerst langsam in schwach alkalischer Lösung vollzieht und die ausgeschiedene Jodmenge nicht genügt, um die Lösung zu färben, wohl aber um Stärke zu bläuen, so erhält man durch Titration mit Thiosulfat auf Entfärbung richtigere Resultate, als bei Titration in Gegenwart von Stärke. Bei größeren Mengen von Jodcyan aber versagt die Methode ganz. Abgesehen von der Unannehmlichkeit der Zurücktitration des überschüssigen Jods, ohne Anwendung von Stärke, ist die Methode mit einem prinzipiellen

[1] *Ber.* **35** (1902), 2191.

[2] *Journ. de Pharm. et Chim.* [3] **23** (1853), 48.

Fehler behaftet, indem man das Jod $^1/_2$ Stunde lang mit dem Natriumbikarbonat in Berührung stehen läßt. Nach Erich Müller[1] wirkt das Jod auf die Bikarbonatlösung in geringer Menge hypojoditbildend ein:

$$J_2 + H_2O \rightleftarrows HJ + HOJ$$

und die unterjodige Säure wirkt auf das Natriumthiosulfat nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + 4HOJ + H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 4HJ.$$

Man würde daher bei der Zurücktitrierung des überschüssigen Jods zu wenig Natriumthiosulfat verbrauchen, also zu viel Rhodan finden. Nach A. Thiel[2] erhält man jedoch nach dieser Methode zu niedrige Werte für Rhodan, weil die Oxydation desselben nach $^1/_2$ Stunde, wie dies Rupp und Schied angeben, lange nicht beendet ist. Erst nach einer Wirkungsdauer von 3—4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur (18° C) ist die Reaktion zu Ende. Den oben erwähnten, durch die Einwirkung des Jods auf das Bikarbonat bedingten Fehler beseitigt Thiel dadurch, daß er die Reaktionsmasse, vor dem Zurücktitrieren mit Natriumthiosulfat, mit Salzsäure ansäuert, wodurch das zur Bildung des Hypojodits verbrauchte Jod wieder in Freiheit gesetzt wird. Dadurch aber, daß er die Lösung ansäuert, ist die Möglichkeit gegeben, das überschüssige Jod mittels Natriumthiosulfat unter Anwendung von Stärke fehlerfrei zurückzutitrieren. Während Jodcyan auf Jodkalium in neutraler oder alkalischer Lösung äußerst langsam jodausscheidend reagiert, geschieht dies in saurer Lösung fast momentan[3], so daß die Gesamtreaktion sich durch die Gleichung:

$$HCNS + 4H_2O + 3J_2 = 6HJ + HCN + H_2SO_4$$

darstellen läßt, wonach 1 g-At. Jod $^1/_6$ Mol. HCNS anzeigt. Die Beleganalysen Thiels sind recht befriedigend. Die Methode ist gut, aber sehr zeitraubend. Ferner ist zu bedenken, daß durch das beim Ansäuern entweichende Kohlendioxyd leicht ein Verlust an Jod eintreten kann.

Wir haben nun eine ebenso genaue, aber sehr rasch ausführbare Methode ausgearbeitet, die nicht nur gestattet das Rhodan für sich allein, sondern auch in Gegenwart von Chloriden, Bromiden, Sulfiden, Thiosulfaten und Sulfiten rasch und genau zu bestimmen.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* (1910), 418.

[2] *Ber.* **35** (1902), 2766.

[3] Vgl. C. Meinecke, *Z. anorg. Chem.* **2**, 157.

Die neue Methode besteht darin, daß man das Rhodan nicht mit Jod, sondern mit naszierendem Brom in stark saurer Lösung oxydiert:

$$HCNS + 4H_2O + 6Br = 6HBr + H_2SO_4 + HCN$$

und das überschüssige Brom zurücktitriert, indem man, nach Beendigung der Oxydation, die nur wenige Minuten dauert, Jodkalium hinzufügt und das ausgeschiedene Jod mittels Natriumthiosulfat unter Anwendung von Stärke titriert.

Ausführung.

a) Bestimmung von Rhodan allein, oder bei Gegenwart von Chlorid oder Bromid, nicht Jodid.

Von der Substanz, in welcher das Rhodan bestimmt werden soll, löst man eine genau gewogene Menge in Wasser auf und verdünnt die Lösung so, daß sie ungefähr ein fünftel bis sechstel normal ist. Von dieser Lösung bringt man 5 oder 10 ccm in eine ungefähr 1 Liter fassende Glasflasche, die mit einem gut eingeschliffenen Tropftrichter versehen ist und setzt 50 ccm einer $\frac{n}{5}$ Kaliumbromatlösung und 10—15 ccm einer 10%igen Kaliumbromidlösung zu. Hierauf verschließt man die Flasche mit dem Tropftrichter, öffnet den Hahn desselben und evakuiert mit der Wasserstrahlpumpe 1—2 Minuten lang. Nach Schließung des Hahns bringt man in den Tropftrichter konzentrierte Salzsäure (Dichte 1·19) und läßt soviel davon zu der Lösung in der Flasche fließen (ohne daß Luft nachströmt), daß das Volum der Flüssigkeit um ein Drittel vermehrt wird. Nun schüttelt man gehörig um und läßt 10—15 Minuten stehen (bei sehr verdünnten Lösungen bis zu einer halben Stunde). Man bereitet sich hierauf eine konzentrierte Lösung von 2—3 g Jodkalium und läßt dieselbe mittels des Tropftrichters in die Flasche einfließen, ohne jedoch Luft einströmen zu lassen. Nachdem man gehörig umgeschüttelt hat, spült man den Tropftrichter mit Wasser nach, entfernt den Tropftrichter und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von Stärke als Indikator.

Betrug die angewandte Substanz a g, die zugesetzte Anzahl Kubikzentimeter der $\frac{n}{5}$ Kaliumbromatlösung T ccm und die zum Zurücktitrieren des Bromüberschusses (bzw. des Jods) t ccm, so ergibt sich der Prozentgehalt der Substanz an Rhodan zu:

$$\frac{(2\,T - t) \cdot 0{,}0968}{a} = \%\ CNS.$$

Die zu dieser Bestimmung zu verwendende $\frac{n}{5}$ Kaliumbromatlösung wird bereitet durch Lösen von 5.5673 g bei 110° getrocknetem Kaliumbromat zu 1 Liter. Zur Sicherheit stellt man den Titer dieser Lösung mittels einer genau eingestellten $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung, indem man zu einer konzentrierten Lösung von 2 g Jodkalium 5 ccm Salzsäure (1 : 5) zusetzt, hierauf 20 ccm der $\frac{n}{5}$ Kaliumbromatlösung zufließen läßt und, nach dem Verdünnen auf etwa 200 ccm, das ausgeschiedene Jod unter Anwendung von Stärke mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung titriert.

Belege. Zu den Versuchen verwendeten wir Rhodankalium (Marke KAHLBAUM), das nach der Methode von MANN[1] geprüft, sich als halogenfrei erwiesen hatte. Mit diesem Salz wurde eine ca. $\frac{n}{10}$ Lösung bereitet und der genaue Titer durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung hergestellt. 10 ccm der Lösung verbrauchten im Mittel von 5 Bestimmungen 9.49 ccm $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung, entsprechend 0.0922 g KCNS.

	Angewandte Substanz	Verbrauchte ccm $\frac{n}{10}$ $KBrO_3$-Lösung ($2T-t$)	Gefunden KCNS	Differenz
1.	0.0922 g	56.97	0.0923 g	+0.0001
2.	0.0922 g	56.90	0.0922 g	±0.0000
3.	0.0046 g	2.78	0.0045 g	−0.0001
4.	0.4612 g	285.04	0.4617 g	+0.0005

b) Bestimmung des Rhodans und Chlors (oder Broms) nebeneinander.

Man verfährt wie folgt. In einer Probe der Substanz bestimmt man, wie oben, nach dem Bromatbromidverfahren das Rhodan und in einer zweiten Probe, durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung nach VOLHARD die Summe des Rhodans + Chlor (bzw. Brom). Betrug die angewandte Substanz a g, die verwendete Menge $\frac{n}{5}$ Kaliumbromatlösung T ccm, die zum Zurücktitrieren des Überschusses an Bromat verbrauchte $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung t ccm und die zur Fällung des Rhodans + Chlor verwendete $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung

[1] TREADWELL, Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chem. Bd. I, 8. Aufl. S. 313.

t ccm, so ist:

$$\frac{(2\,T - t)\cdot 0.0968}{a} = {}^0/_0\,\mathrm{CNS}.$$

$$\left[t_1 - \frac{2\,T - t}{6}\right]\cdot 0.3546 = {}^0/_0\,\mathrm{Cl}.$$

Beleg. Es wurde 1 Vol. einer chlorfreien Kaliumrhodanidlösung, wovon 10 ccm = 10.03 ccm $\frac{n}{10}$ Silberlösung mit 1 Vol. Kochsalzlösung, wovon 10 ccm = 9.97 ccm $\frac{n}{10}$ Silberlösung, vermischt und 20 ccm dieser Lösung wie oben beschrieben untersucht. Zur Titration des Rhodans allein wurden 50 ccm $\frac{n}{5}$ Kaliumbromatlösung (= T) und 40.44 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung (= t), und zur Titration der Summe des Rhodans + Chlor 19.96 ccm $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung (= t_1) verbraucht. Somit enthält die Lösung in Prozenten:

$$\frac{(100 - 40.44)\cdot 0.0968}{20} = 0.288\,{}^0/_0 \text{ CNS, statt } \mathbf{0.291}$$

und

$$\frac{(19.96 - 9.93\cdot 0.3546}{20} = \mathbf{0.178}\,{}^0/_0 \text{ Cl, statt } \mathbf{0.177}.$$

2. Bestimmung von Schwefelwasserstoff nach der Bromatbromidmethode.

Behandelt man ein Alkalisulfid mit einem Überschuß an $\frac{n}{10}$ Kaliumbromatbromidlösung und säuert mit Salzsäure an, so wird aller Schwefel glatt zu Schwefelsäure oxydiert:

$$H_2S + 4H_2O + 8Br = 8HBr + H_2SO_4,$$

während die Oxydation mit Jod viermal weniger $\frac{n}{10}$ Jodlösung verbraucht wird:

$$H_2S + J_2 = 2HJ + S.$$

Die Bestimmung nach der Bromatbromidmethode ist daher bedeutend genauer als die gewöhnliche jodometrische und die Ausführung genau die gleiche wie bei der Rhodanwasserstoffsäure.

Beim Zufließenlassen der konzentrierten Salzsäure (Dichte 1.19), von welcher so viel zugesetzt werden soll, daß sie $^1/_4$ des Gesamtvolums

beträgt, trübt sich anfänglich die Lösung, indem eine geringe Menge Schwefel ausgeschieden wird. Nach 15—20 Minuten aber wird die Lösung vollkommen klar und aller Schwefel ist zu Schwefelsäure oxydiert, vorausgesetzt, daß ein genügender Überschuß an Brom vorhanden ist; die Lösung soll nach beendeter Oxydation stark gelb gefärbt sein. Bei sehr verdünnten Alkalisulfidlösungen dauert die Oxydation etwas länger: ca. $^1/_2$ Stunde. Man verwende auch hier zweckmäßig $\frac{n}{5}$ Kaliumbromatlösung und $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

Beträgt die angewandte Substanz a g, die Menge der $\frac{n}{5}$ Kaliumbromatlösung T ccm und die zum Zurücktitrieren des Brom- (bzw. Jod-)überschusses t ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung, so ist:

$$\frac{(2\,T - t) \cdot 0.4008}{a}\ \%\ \text{Sulfidschwefel.}$$

Belege. Zu den folgenden Versuchen wurde eine Lösung von Schwefelnatrium, nach den Angaben von TREADWELL und INHELDER[1] bereitet, verwendet, wovon 10 ccm (= 9.82 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung) 0.1575 g Schwefel als Na_2S enthielten.

Angewendet von der Lösung 10 ccm (= a), $\frac{n}{5}$ Bromatlösung 40 ccm (= T), $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung 40.86 ccm (= b).

Somit enthält die Lösung:

$$\frac{(80 - 40.86)\,0.04008}{10} = 0.1569\ \%\ \text{S, statt } 0{,}1575\ \%$$

auf jodometrischem Wege.

Um nun das Verhalten des Natriumsulfides in stark verdünnter Lösung gegen Brom zu prüfen, wurde 5 ccm der obigen Schwefelnatrium mit ausgekochtem Wasser auf 200 ccm verdünnt, und nach der gewöhnlichen jodometrischen und nach der Bromatbromidmethode untersucht.

Wir fanden auf jodometrischem Wege . . . . . 0.159 % S
und nach der Bromatbromidmethode . . . . . 0.161 % S
also fast dieselbe Menge.

[1] TREADWELL, Kurzes Lehrbuch, Bd. II, 6. Aufl. S. 188.

3. Bestimmung von Rhodan- neben Schwefelwasserstoff.

In einer Probe der Lösung (= a ccm) bestimmt man den Sulfidschwefel wie gewöhnlich auf jodometrischem Wege[1] (es seien hierzu t_1 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung verbraucht worden) und in einer zweiten Probe den Gesamtschwefel nach der Bromatbromidmethode (T ccm $\frac{n}{5}$ Bromat und t ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat seien hierzu verwendet worden). Aus diesen Daten ergibt sich der Prozentgehalt der Lösung an CNS und S zu:

$$\frac{[2\,T - (t + t_1)] \cdot 0.0968}{a} = \%\ \text{CNS}.$$

$$\frac{t_1 \cdot 0.16035}{a} = \%\ \text{S}.$$

Belege. Eine Kaliumrhodanidlösung, wovon 5 ccm 0.02753 g CNS (= 4.74 ccm $\frac{n}{10}$ Silberlösung) und eine Natriumsulfidlösung, wovon 5 ccm 0.00765 g S (= 4.77 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung) enthielten, wurden zu gleichen Teilen vermischt und wie oben angegeben untersucht. 10 ccm des Gemisches wurden mit 40 ccm $\frac{n}{5}$ Kaliumbromatlösung (= T) und 10 ccm einer 10%igen Kaliumbromidlösung in die Zersetzungsflasche gebracht, 25 ccm konzentrierte Salzsäure zufließen gelassen. Nach häufigem Schütteln wurde nach halbstündigem Stehen 2—3 g Jodkalium in konzentrierter Lösung zugesetzt und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung titriert. Es wurden hierzu 32.41 ccm (= t) verbraucht. In einer zweiten Probe des Gemisches (10 ccm) wurden 4.83 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung (= t_1) verbraucht, um den Sulfidschwefel zu ermitteln.

Somit enthält die Lösung:

$$\frac{[80 - (32.41 + 19.32)] \cdot 0.0968}{10} = 0.274\,\%\ \text{CNS, statt } 0.275 \text{ (mit Silber)}$$

und

$$\frac{4.83 \cdot 0.16035}{a} = 0.0775\,\%\ \text{S, statt } 0.0765 \text{ (mit Jod).}$$

Es wurden ferner eine Anzahl Versuche in stark verdünnter Lösung ausgeführt mit demselben guten Resultat. Als Beispiel führen wir folgenden Beleg an. 10 ccm einer Lösung, die 0.275%

[1] Treadwell, Kurzes Lehrbuch, Bd. II, 6. Aufl. S. 585.

CNS und 0.073% S enthielt, ergab nach obiger Methode 0.276% CNS und 0.073% S.

Man erhält also sowohl in konzentrierter als in verdünnter Lösung exakte Resultate. Es dürfen aber weder Polysulfide noch Sulfite oder Thiosulfate zugegen sein, denn aller Schwefel dieser Verbindungen wird durch Brom glatt zu Schwefelsäure oxydiert. Dagegen lassen sich Rhodanat und Sulfit, oder Rhodanat und Thiosulfat allein sehr genau, in gleicher Weise wie Rhodanat und Sulfid, analysieren. Man bestimmt in einer Probe auf jodometrischem Wege das Sulfit, bzw. das Thiosulfat und in einer zweiten Probe den Gesamtschwefel nach der Bromatobrmidmethode.

Zürich, Analytisches Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 1915.

Molybdänsemipentoxyd und seine Salze.

Von F. Mawrow und M. Nikolow.

Vor einigen Jahren hat der eine von uns zwei Phosphormolybdänverbindungen beschrieben — violette — mit der Formel $Mo_5O_8 \cdot 7H_3NO_2 \cdot 3H_2O$ und blaue — $Mo_5O_{13} \cdot 8H_3NO_2 \cdot H_2O$.[1] An gleicher Stelle wurde bemerkt, daß die violette Substanz, mit KOH oder NaOH übergossen, sich unter Abscheidung eines gelbbraun, nach dem Stehen olivengrün werdenden Niederschlages zersetzt. Mit NH_3 erleidet die Substanz dieselbe Zersetzung.

Wir unterwarfen diese Zersetzungsprodukte einer genauen Untersuchung und möchten dieselbe mitteilen.

Molybdänsemipentoxyd. Mo_2O_5.

Übergießt man die violette Substanz mit NH_3 und zerreibt sie gut, so zersetzt sie sich unter Abscheidung eines gelbbraunen Niederschlages. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag abfiltriert und mit H_2O gewaschen, bis das Filtrat keine alkalische Reaktion mehr zeigt. Der getrocknete Niederschlag (auf Tontteller über H_2SO_4) ähnelt dem Eisenoxydhydrat, nur hat er etwas gelbere Farbe. Die Substanz ist im NH_3 vollständig unlöslich; in H_2O löst sie sich schwer und die Lösung hat neutrale Reaktion. In Säuren löst sich die Substanz mit gelbbrauner Farbe und aus dieser sauren Lösung fällt das NH_3 wieder als gelbbrauner Niederschlag nieder; in Alkohol ist sie kaum löslich. Die Substanz enthält NH_3, Mo und H_2O. Die Anwesenheit von NH_3 in der Substanz wollten wir im Anfang dem nicht genügenden Auswaschen zuschreiben, doch erwies sich, daß das NH_3 an der Zusammensetzung der Substanz teilnimmt.

Wir glaubten im Anfang, daß wir ein Molybdänbioxydhydrat haben und stellten uns zur Aufgabe das Oxyd, welches im Hydrat enthalten ist, zu bestimmen. Für diesen Zweck stellten wir die Substanz in folgender Weise her: 5—6 g von der violetten Substanz wurde mit 15% Ammoniak übergossen und gut zerrieben. Nach 4—5 Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert und noch

[1] *Z. anorg. Chem.* **28**, 162.

4—5mal mit verdünntem NH_3 übergossen und schließlich mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bis die alkalische Reaktion verschwand. Das Auswaschen des Niederschlages mit verdünntem Ammoniak hatte den Zweck, ihn von Mutterlauge zu befreien und dann mit absolutem Alkohol, bis die alkalische Reaktion verschwindet, in welchem der Niederschlag fast unlöslich ist. Nach dieser Weise wurde die Substanz mehrere Male dargestellt und analysiert. Unter dem Mikroskop erschien die Substanz ganz einheitlich mit gelbrötlicher Farbe und vielleicht krystallinischer Struktur. Die Ausbeute war immer $^1/_4$ von der angewandten violetten Substanz, während der größte Teil von Mo und alle H_3PO_2 in Lösung gehen.

Erhitzt man die Substanz vorsichtig im Porzellantiegel mit dem Bunsenbrenner, so verändert sich die Farbe schnell von gelbrot in violett-schwarz, grünlich, bläulich und schließlich weiß. Dieselben Farbenveränderungen erleidet die Substanz auch beim Erhitzen im bedeckten Tiegel, so daß keine bestimmten Resultate erhalten werden, aus welchem man eine konstante Verbindung berechnen könnte. Statt an der Luft, erhitzten wir die Substanz im Kohlensäurestrom und es resultiert im Porzellanschiffchen ein violettschwarzes Pulver, schwer löslich in H_2SO_4 und HCl, leichter beim Erwärmen. Die Ausbeute des zurückbleibenden im Porzellanschiffchen violett-schwarzen Pulvers war immer 79.29%, 78.98%, 78.75% von der angewandten gelbroten Substanz. Wir möchten noch bemerken, daß bei dem Erhitzen die Substanz im CO_2-Strom zuerst Wasser verliert und erst dann sublimiert ein weißer Körper, welcher sich als Ammoniumkarbonat erweist.

Die Analysen von verschiedenen Präparaten ergaben folgendes Resultat.

Angewandte Substanz:			Gefunden:
I.	0.1289	0.1368 MoO_3	70.85% Mo
II.	0.1061	0.1131 MoO_3	71.06% Mo

Berechnet für Mo_2O_5:	Gefunden im Mittel:
70.59% Mo	70.95% Mo

Der oxydierende Sauerstoff wurde durch Titrieren mit Permanganat in stark H_2SO_4 bestimmt.

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.1346	0.00731692 O	5.43% O

Berechnet für Mo_2O_5:	Gefunden:
5.88% O	5.43% O.

Es ist wohl kein Zweifel, daß die Verbindung Molybdänsemipentoxyd ist, welches in gelbroter Substanz enthalten ist. Dieses Oxyd ist zuerst von KLASON[1] erhalten, von ihm als Molybdänsemipentoxyd genannt. Dieses Oxyd hat KLASON durch vorsichtiges Erhitzen von Molybdänylhydrat in CO-Strom erhalten. Dabei bemerkte er, daß das von ihm erhaltene Produkt nicht vollständig in H_2SO_4 löslich ist, sondern sehr kleine Teile des Pulvers, vermutlich Molybdänbioxyd hinterläßt, das durch Reduktion kleiner Mengen von Salmiak, welches das Hydrat enthält, entstanden ist. Das haben wir vollständig richtig gefunden, weil unsere gelbrote Substanz auch ammoniakhaltig ist. Diese Reduktion kann man durch vorsichtiges Erhitzen im CO_2-Strom, bis das Wasser und Ammoniak vollständig entwichen sind, ausführen. Bei einigen Versuchen, bei welchen noch im Anfang mit starker Temperatur erhitzt wurde, bevor das H_2O und NH_3 entwichen sind, bemerkt man schwache Verpuffungen, sogar Entzündungen, und das erhaltene violett-schwarze Pulver, welches sogar beim langen Erwärmen unlöslich bleibt, läßt mehr oder weniger unlösliche Teile in H_2SO_4

Ammoniummolybdänsemipentoxydhydrat. $NH_4Mo_2O_5 \cdot 3H_2O$.

Wie wir schon oben gesagt haben, zersetzt sich die violette Substanz, mit NH_3 übergossen, unter Abscheidung von gelbroter Substanz, welche zuerst mit verdünnter NH_3 und schließlich mit absolutem Alkohol gewaschen wird, bis die Reaktion verschwindet. Die 24—30 Stunden über H_2SO_4 auf Tonteller getrocknete Substanz enthält wieder NH_3. Bei der Darstellung des Mo_2O_5 beschrieben wir die Eigenschaften der gelbroten Substanz.

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: das Mo wurde als Trioxyd bestimmt durch einfaches Erhitzen mit dem Bunsenbrenner, weil es als NH_4-Salz vorliegt. Das Wasser in der Substanz wurde durch vorsichtiges Erhitzen im CO_2-Strom ausgeführt und das entweichende Wasser in einer vorgelegten V-Röhre, konzentrierte H_2SO_4 enthaltend, aufgefangen und gewogen. Zu gleicher Zeit entweicht mit dem H_2O auch das NH_3, welches mit CO_2 als Ammoninmkarbonat sublimiert und von der H_2SO_4 aufgenommen wird. Ammoniak in der Substanz wurde destilliert und titriert. Oxydierender Sauerstoff wurde durch Titrieren mit Permanganat in H_2SO_4 bestimmt.

---

[1] *Ber.* **34**, 151.

Die Analysen von verschiedenen Präparaten ergaben folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:			Gefunden:
I.	0.1712	0.1477 MoO_3	55.55% Mo
II.	0.1304	0.1093 MoO_3	55.83% Mo
	0.1734	0.1462 MoO_3	56.20% Mo
III.	0.1143	0.0946 MoO_3	56.12% Mo
	0.1725	0.0089872 NH_4	5.21% NH_4
	0.1246	0.00648 NH_4	5.20% NH_4
	0.1060	0.0047196 O	4.45% O
IV.	0.1697	0.00875 NH_4	5.14% NH_4
	0.1506	0.006458 O	4.29% O

Berechnet für $NH_4Mo_2O_5 \cdot 3H_2O$:	Gefunden im Mittel:
55.81% Mo	55.92% Mo
5.23% NH_4	5.15% NH_4
4.05% O	4.37% O

Bei der Bestimmung des Wassers bestätigen wir zu gleicher Zeit auch das, was wir bei der Darstellung des Molybdänsemipentoxyd gesagt haben.

Angewandte Substanz:	Rückstand in CO_2-Str.	Gefunden:
I. 0.1734	0.1375	79.29%
II. 0.1632	0.1289	78.98%

Berechnet für Mo_2O_5 von NH_4 $Mo_2O_5 \cdot 3H_2O$:	Gefunden im Mittel:
79.07% Mo_2O_5	79.13% Mo_2O_5.

Beim Erhitzen des Rückstandes auf der Luft erhalten:

0.1375	0.1456 Mo_2O_5	70.58%
0.1287	0.1364 Mo_2O_5	70.54%

Berechnet für Mo_2O_5:	Gefunden im Mittel:
70.58% Mo	70.56% Mo.

Die Zunahme des Gewichtes der V-Röhre war:

I.	0.1734	0.0359 Zugabe	20.76%
II.	0.1632	0.0340 „	20.83%.

Diese Zunahme entspricht:

	Für $NH_4Mo_2O_5 \cdot 3H_2O$:	Berechnet:
Bestimmt direkt	5.15% NH_4	5.23% NH_4
Differenz	15.64% H_2O	15.69% H_2O
	20.79%	20.92%.

Aus den obigen Resultaten bestätigen wir nochmals mit Sicherheit die Existenz des Mo_2O_5, welche GUICHARD bestreiten will. Die Zahlen, die wir bei der Analyse der gelbroten Substanz gefunden haben, lassen keinen Zweifel, daß wir eine Verbindung von der Formel Ammoniummolybdänsemipentoxydhydrat haben. Die von uns erhaltene Verbindung ist verschieden von dem von KLASON erhaltenen Molybdänylhydrat. Die von uns erhaltene Verbindung ist übrigens auf einem anderen Wege erhalten als die KLASONS. Wir wollen noch bemerken, daß KLASON selbst sagt, daß sein Produkt, erhalten von Ammoniummolybdänylchlorid mit NH_3, etwas Salmiak enthält. Die Menge des NH_3 hat er aber nicht bestimmt. Nach der zweiten Methode durch Natriumacetat erhaltenes Produkt soll kaum Hydrat sein; gefunden 60.58% Mo statt 58.89% Mo.[1]

Natriummolybdänsemipentoxydhydrat. $NaMo_2O_5 3H_2O$.

Übergießt man die violette Substanz mit NaOH, so zersetzt sie sich unter Abscheidung von gelbrotem, nach dem Stehen olivenbraun werdendem Niederschlag. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit H_2O bis die alkalische Reaktion verschwindet und auf Tonteller im Exsikkator getrocknet, sah er olivengrün aus und bestand aus Na, Mo und H_2O. Der Niederschlag ist in H_2O schwer löslich und die Lösung hat neutrale Reaktion; in Alkohol ist er kaum löslich; in Säuren ist er leicht löslich und fällt aus der sauren Lösung wieder mit NaOH nieder. Wir bereiteten die Substanz immer in folgender Weise: 5—6 g von der violetten Substanz übergossen wir mit 10% NaOH und rieben die Masse gut durcheinander. Nach 3—4 Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert, zuerst mit sehr verdünnter NaOH 3—4mal gewaschen, schließlich mit absolutem Alkohol bis die alkalische Reaktion verschwindet. Der getrocknete Niederschlag auf Tonteller über H_2SO_4 ist kaum $^1/_4$ von der angewandten violetten Substanz.

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: Die Substanz wurde mit NO_3H oxydiert, das Molybdän mit H_2S gefällt und nach der Methode von FRIEDHEIM bestimmt. Im Filtrat wurde das Na als Na_2SO_4 bestimmt. Das H_2O wurde wie bei der $NH_4Mo_2O_5 \cdot 3H_2O$ bestimmt und der oxydierende Sauerstoff durch Permanganat titriert. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

---

[1] *Ber.* **34**, 151.

	Angewandte Substanz:		Gefunden:
I.	0.1214	0.0991 MoO_3	54.42% Mo
		0.0262 Na_2SO_4	7.06% Na
	0.1744	0.0271 H_2O	15.53% H_2O
	0.1126	0.005382 O	4.76% O
II.	0.1456	0.1210 MoO_3	55.40% Mo
		0.0311 Na_2SO_4	6.91% Na
	0.1247	0.0184 H_2O	14.75% H_2O
	0.1184	0.0057032 O	4.82% O

Berechnet für $NaMo_2O_5 \cdot 3H_2O$:	Gefunden im Mittel:
55.01% Mo	54.96% Mo
6.59% Na	6.98% Na
15.47% H_2O	15.19% H_2O
4.58% O	4.79% O

Aus den Zahlen, die wir bei den Analysen fanden, ist ersichtlich, daß wir die Verbindung Natriummolybdänsemipentoxydhydrat haben.

Wir möchten noch bemerken, daß bei der Bestimmung des NH_3 im $NH_4Mo_2O_5 \cdot 3H_2O$ durch Destillation mit NaOH in dem Kolben ein olivbrauner Niederschlag bleibt. Der Inhalt in dem Kolben wurde mit H_2SO_4 angesäuert, wobei der Niederschlag sich löst und mit Permanganat titriert. Der gefundene oxydierende Sauerstoff war 4.70%. Rechnet man das angewandte $NH_4Mo_2O_5 \cdot 3H_2O$ auf $NaMo_2O_5 \cdot 3H_2O$ um und der gefundene oxydierende Sauerstoff, so erhält man folgendes:

Angewandte Substanz 0.1697 $NH_4Mo_2O_5 \cdot 3H_2O$ entspricht 0.1721 $NaMo_2O_5 \cdot 3H_2O$. Mit Permanganat erhielt 4.7% O, für $NaMo_2O_5 \cdot 3H_2O$ berechnet 4.58%. Von dem oben gefundenen Resultat sieht man, daß das $NH_4Mo_2O_5 \cdot 3H_2O$ eine gute definierte Verbindung ist und durch Erwärmen mit NaOH das Na an der Stelle des NH_4 eintritt.

Natriummolybdänsemipentoxyd. $NaMo_2O_5$.

Bei der Bestimmung des H_2O im $NaMo_2O_5 \cdot 3H_2O$ im Porzellanschiffchen bleibt eine violett-schwarze Substanz, unlöslich in H_2O, löslich in H_2SO_4 und HCl mit grünlicher Farbe, noch leichter beim Erwärmen. Die Menge der zurückbleibenden Substanz war:

Angewandte Substanz:		Rückstand:	Gefunden:
I.	0.1744	0.1463	83.88 %
II.	0.2692	0.2300	85.43 %.

Berechnet für $NaMo_2O_5 \cdot 3H_2O$:	Gefunden im Mittel:
84.52 % $NaMo_2O_5$	84.63 % $NaMo_2O_5$.

Die Analysen der so erhaltenen Produkte ergaben folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.1381	0.1342 MoO_3	64.78 % Mo
	0.0350 Na_2SO_4	8.20 % Na
0.1463	0.0077832 O	5.32 % O
0.1456	0.0072036 O	4.93 % O

Berechnet für $NaMo_2O_5$:	Gefunden im Mittel:
65.08 % Mo	64.78 % Mo
7.79 % Na	8.20 % Na
5.43 % O	5.18 % O

Es ist wohl kein Zweifel, daß die Verbindung Natriummolybdänsemipentoxyd ist.

Bariummolybdänsemipentoxydhydrat. $BaMo_2O_5 \cdot 3H_2O$.

Übergießt man die violette Substanz mit Ba(OH)-Lösung und zerreibt sie gut, so zersetzt sie sich unter Abscheidung eines gelbroten Niederschlages. Das Zerreiben mit der $Ba(OH)_2$-Lösung und öfteres Umschütteln muß längere Zeit dauern bis die ganze Masse von der Lösung durchdrungen und der Niederschlag eine reine gelbrote Farbe annimmt. Die überstehende Flüssigkeit bedeckt sich mit einer weißen Kruste, $BaCO_3$, gebildet von $Ba(OH)_2$ und CO_2 aus der Luft. Die Befreiung des gelbroten Niederschlages von dem gebildeten $BaCO_3$ war durch Waschen und Dekantieren nicht möglich. Es wurde weiter versucht, die Masse mit 1—2 %iger Essigsäure zu waschen, um das $BaCO_3$ zu entfernen; es stellte sich aber heraus, daß das $BaCO_3$ aus dieser Mischung durch so verdünnte Essigsäure kaum entfernt werden kann. Nimmt man stärkere Essigsäure, so löst sich auch der gelbrote Niederschlag.

Bei einer Reihe von Versuchen fanden wir, daß die violette Substanz in Ammoniumacetat löslich ist mit der Farbe derjenigen der Jodlösung. Die Lösung reagiert sauer und bei dem Neutralisieren

mit $Ba(OH)_2$ bis zu schwach saurer Reaktion, scheidet sich ein schwer gelbroter Niederschlag ab. Ein Überschuß des $Ba(OH)_2$ wurde vermieden, damit eine Bildung von $BaCO_3$—$Ba(OH)_2$ und CO_2 aus der Luft nicht entstehen kann. Der Niederschlag wurde zuerst mit H_2O durch Dekantieren und schließlich auf Filter gewaschen, bis sich keine saure Reaktion mehr zeigte. Der frisch gefällte Niederschlag löst sich in HCl mit gelbgrünlicher Farbe und aus der Lösung fällt $Ba(OH)_2$ wieder den gelbroten Niederschlag. Der Niederschlag getrocknet auf Tonteller über H_2SO_4 sieht rotbraun aus und löst sich in HCl nicht mehr vollständig; er läßt ein unlösliches schwarzes Pulver zurück, welches erst beim Erwärmen löslich ist. Die Substanz wurde mehrere Male dargestellt und analysiert. Zur Trennung des Ba von Mo wurde die Substanz zuletzt durch NHO_3 oxydiert bis der Rückstand rein weiß ist und durch Schmelzen mit Na_2CO_3 getrennt, oder, nach der Oxydation, das Ba als $BaSO_4$ niedergefällt. Das Mo wurde als MoS_3 gefällt und in MoO_3 übergeführt. Das H_2O wurde wie bei Na- und NH_4-Verbindungen bestimmt.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:			Gefunden:
I.	0.3192	0.1334 $BaCO_3$	29.06 % Ba
II.	0.1752	0.1075 MoO_3	40.90 % Mo
III.	0.2699	0.1685 MoO_3	41.37 % Mo
		0.1331 $BaSO_4$	28.99 % Ba
I.	0.2792	0.0279 H_2O	9.99 % H_2O
II.	0.1336	0.0156 H_2O	11.67 % H_2O
III.	0.1548	0.0193 H_2O	12.43 % H_2O.

Berechnet für $BaMo_2O_5 \cdot 3H_2O$:	Gefunden im Mittel:
41.47 % Mo	41.13 % Mo
29.58 % Ba	29.02 % Ba
11.66 % H_2O	11.36 % H_2O.

Die gefundenen Zahlen geben die Formel Bariummolybdänsemipentoxydhydrat.

Bei dem Trocknen der verschiedenen Präparate stellte sich heraus, daß die Verbindung beim längeren Liegen über H_2SO_4 außer der Feuchtigkeit auch noch Hydratwasser verliert und teilweise in Anhydrit übergeht. Das Präparat I wurde über 30 Stunden im Exsikkator getrocknet und gab 9.99 % H_2O. Unsere Voraussetzung bestätigten wir folgender Weise: Eine bestimmte Menge Substanz wurde

im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Nach 15 Stunden verlor die Substanz 3.08% H_2O; nach anderen 20 Stunden betrug der Verlust 4.3% H_2O und die Farbe der Substanz wurde dunkler. Ein weiterer wesentlicher Verlust der Substanz wurde nicht mehr gefunden, obwohl das Trocknen tagelang dauerte. In der so getrockneten Substanz wurde das H_2O durch Erhitzen im CO_2-Strom bestimmt. Es wurde 6.3% H_2O gefunden; berechnet für $BaMo_2O_5$ $1^1/_2$ H_2O—6.19% H_2O. Ein anderes Präparat wurde über $CaCl_2$ 15—20 Stunden getrocknet. Im so getrockneten Präparat wurde das H_2O bestimmt; es wurde 11.07% H_2O gefunden. Statt 11.66%. Eine bestimmte Menge von der Substanz wurde wieder über P_2O_5 getrocknet. Der gesamte Verlust wurde 5.58% gefunden und bleibt in der Substanz 6.09% H_2O statt 6.19% für $1^1/_2$ H_2O. Das Präparat III wurde 15—20 Stunden über H_2SO_4 getrocknet; es wurde 12.43% H_2O gefunden. Eine bestimmte Menge von der Substanz wurde wieder über P_2O_5 getrocknet. Der gesamte Verlust erwies sich 6.33% und bleibt in in der Substanz 6.10% statt 6.19% für $1^1/_2$ H_2O. Aus diesen Versuchen sieht man, daß das $BaMo_2O_5 \cdot 3H_2O$ beim Trocknen über P_2O_5 $1^1/_2 H_2O$ Hydratwasser verliert und bleibt die Verbindung mit der Formel $BaMo_2O_5 \cdot 1^1/_2 H_2O$.

Bariummolybdänsemipentoxyd. $BaMo_2O_5$.

Das nach dem Erhitzen im Schiffchen zurückbleibende violettschwarze bis schwarze Pulver des $BaMo_2O_5 \cdot 3H_2O$ im CO_2-Strom löst sich in HCl mit grünlicher Farbe, noch leichter beim Erwärmen. Die Analyse von verschiedenen Präparaten ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:			Gefunden:
I.	0.1486	0.1039 MoO_3	46.60% Mo
		0.0846 $BaSO_4$	33.47% Ba
	0.1166	0.0827 MoO_3	47.28% Mo
II.	0.1558	0.1116 MoO_3	47.75% Mo
		0.0904 $BaSo_4$	34.10% Ba.

Berechnet für $BaMo_2O_5$:	Gefunden im Mittel:
46.94% Mo	47.21% Mo
33.49% Ba	33.88% Ba.

Die Verbindung ist wohl Bariummolybdänsemipentoxyd.

Das Ergebnis von unseren Untersuchungen ist folgendes:

1. Die Darstellung des zuerst von Klason dargestellten und beschriebenen Mo_2O_5 aus einem anderen Ausgangsmaterial.

2. Das Molybdänylhydrat, erhalten von KLASON, haben wir nicht bekommen, dagegen haben wir die Verbindungen des NH_4, Na, Ba mit $Mo_2O_5 \cdot 3H_2O$ und Ba_4 und Na mit Mo_2O_5 erhalten.

3. Aus von uns beschriebenen Verbindungen: $NH_4Mo_2O_5 \cdot 3H_2O$, $NaMo_2O_5 \cdot 3H_2O$, $BaMo_2O_5 \cdot 3H_2O$, $NaMo_2O_5$ und $BaMo_2O_5$ sieht man, daß das Molybdänsemipentoxydhydrat saure Eigenschaften besitzt, wie alle bekannten Pentoxydhydrate.

Wir sind zur Zeit beschäftigt, die Einwirkung der Pb-, Fe-, Cu-Salze auf die violette Substanz — $Mo_3O_8 \cdot 7H_3PO_2 \cdot 3H_2O$ — zu studieren.

Sophia (Bulgarien), Chemisches Staatsinstitut.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 1915.

Berichtigung.

In der vorstehenden Arbeit „Neue Untersuchungen über Metallnebel Nr. 4" von LORENZ und HIEGE soll es stets heißen statt Amikronen = Submikronen, und zwar Seite 27, Zeile 1 von unten, Seite 30, Zeile 8 von unten und Seite 30, Zeile 4 von unten, statt amikroskopischen = submikroskopischen.

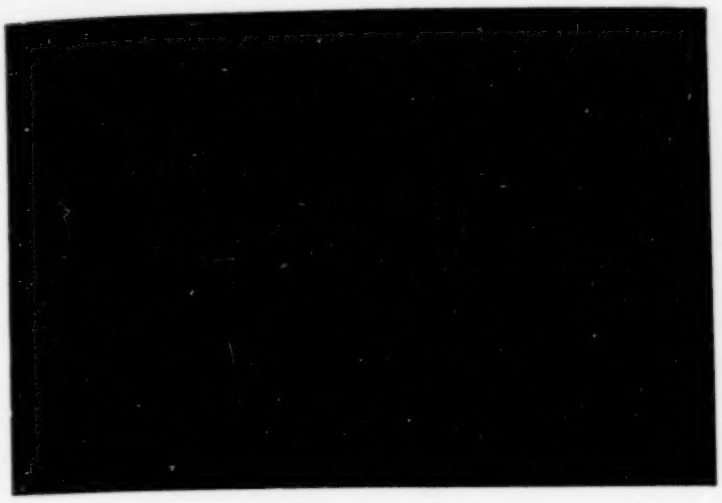


Fig. 1.
Vergr. 200fach.

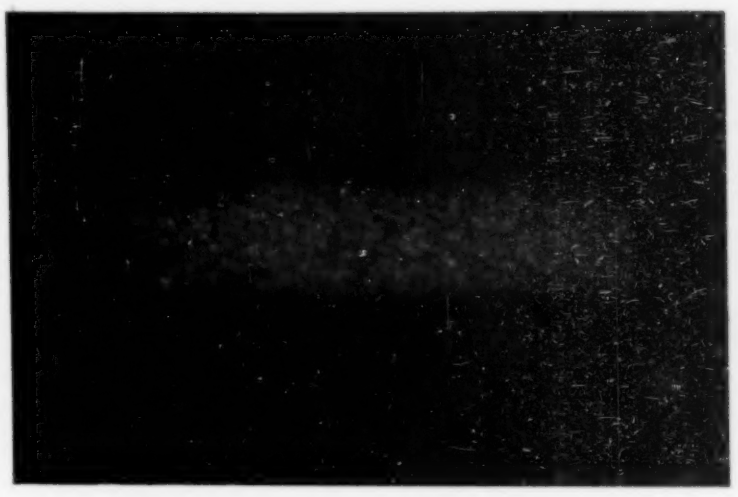


Fig. 2.
Vergr. 200fach.

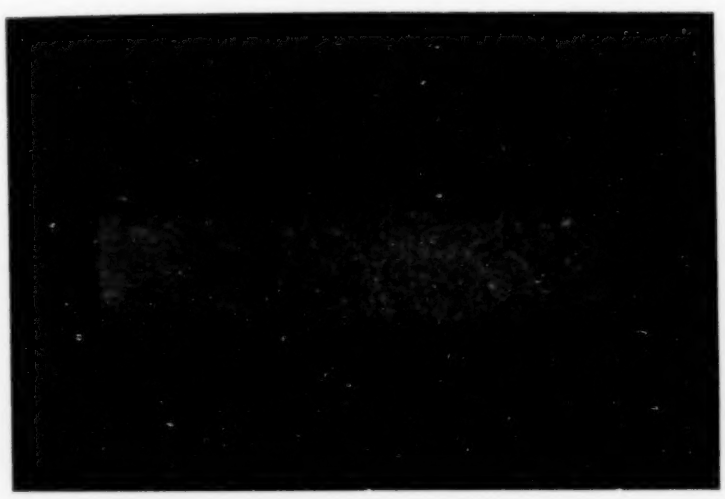


Fig. 3.
Vergr. 200fach.

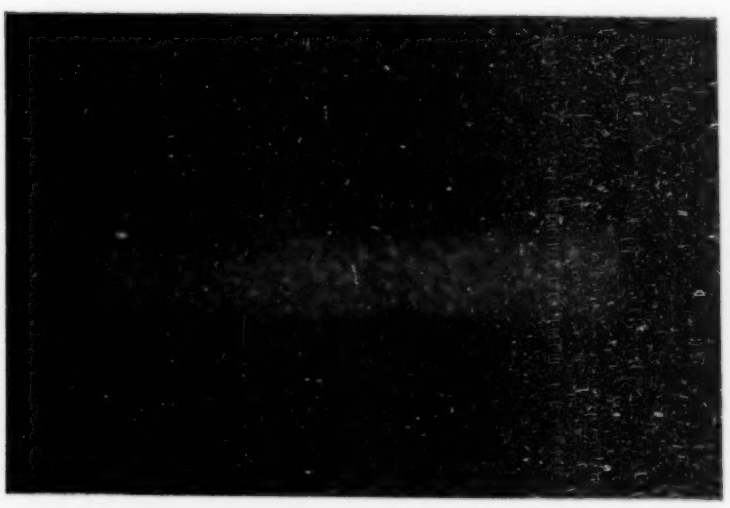


Fig. 4.
Vergr. 200fach.

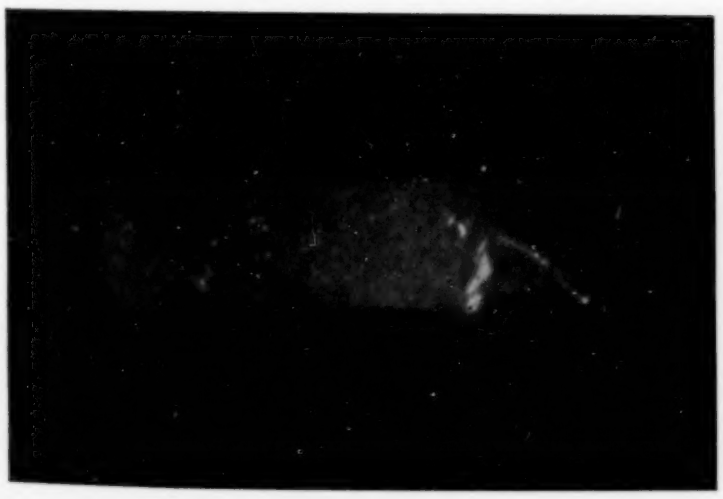


Fig. 5.
Vergr. 80fach.

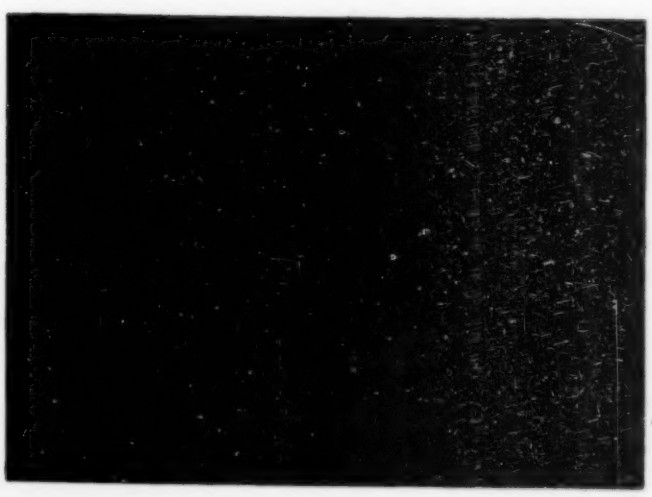


Fig. 6.
Vergr. 80fach.

R. Lorenz und K. Hiege.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

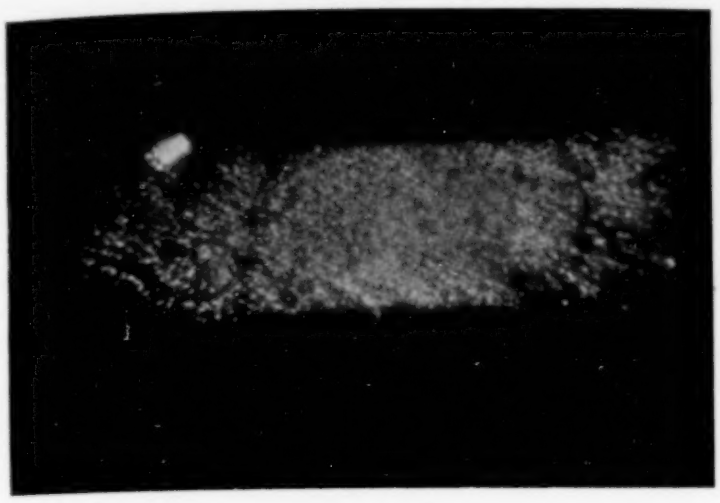


Fig. 7.
Vergr. 80fach.



Fig. 8.
Vergr. 140fach.

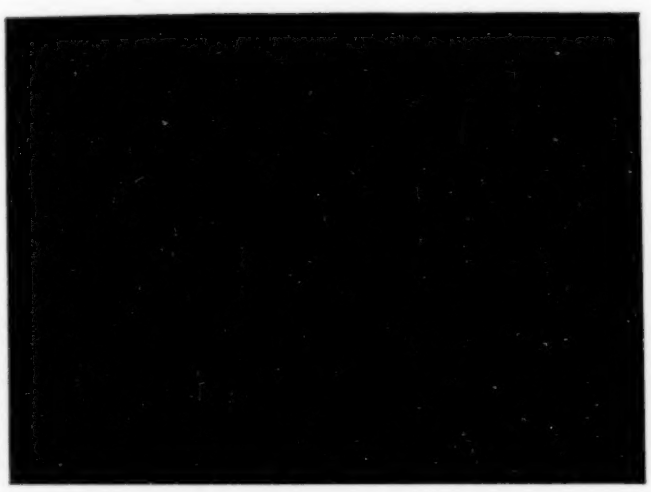


Fig. 9.
Vergr. 140fach.

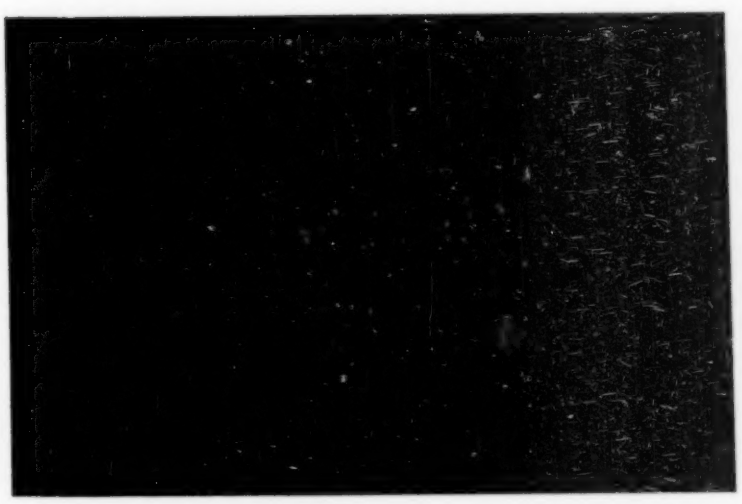


Fig. 10.
Vergr. 140fach.

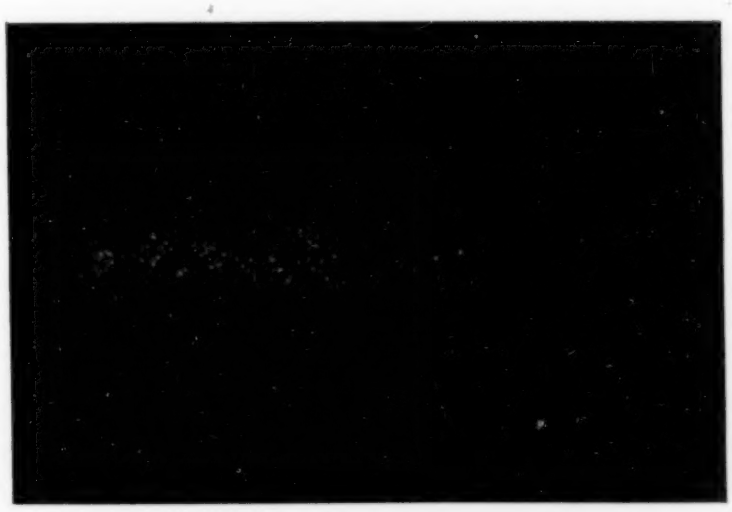


Fig. 11.

R. Lorenz und K. Hiege.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

15 sec. Cu
10 „ Cu_3Sb
10 „ Sb

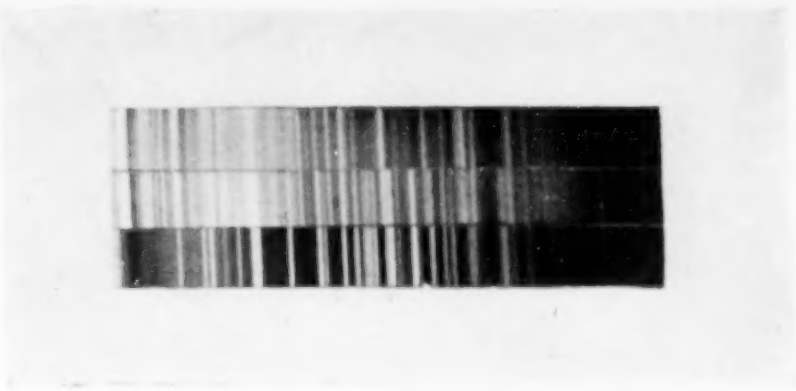


Fig. 1.

6 sec. Sb
4.5 „ Mg_3Sb_2
2.5 „ Mg

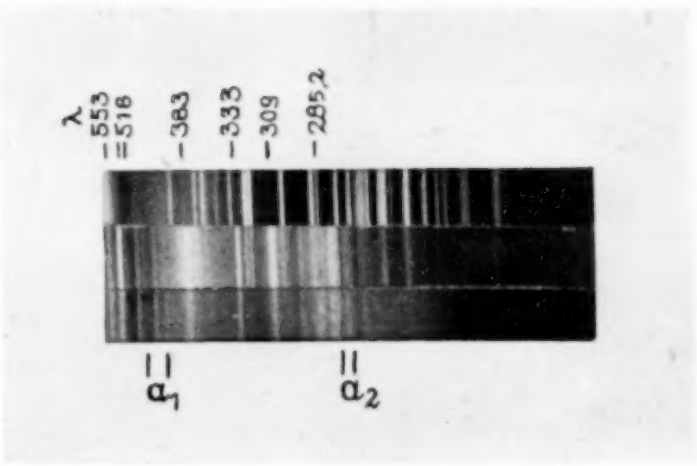


Fig. 2.

1.5 sec. Mg
1.5 „ Mg_3Bi_2
5 „ Bi

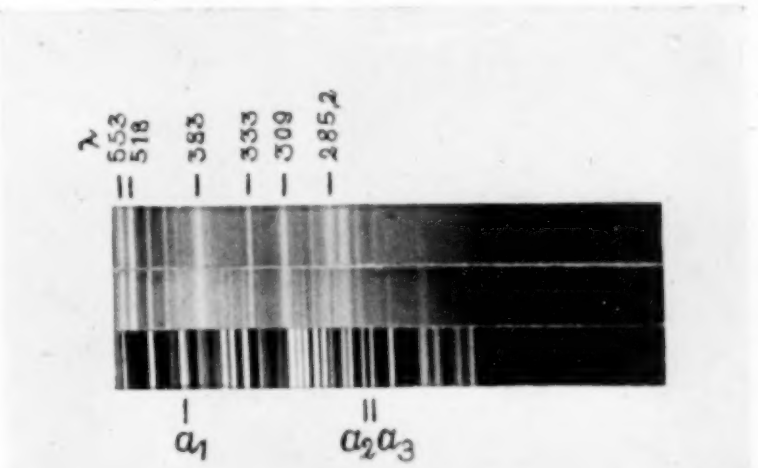


Fig. 3.

2.5 sec. Mg
2.0 „ Mg_2Sn
1.5 „ Sn

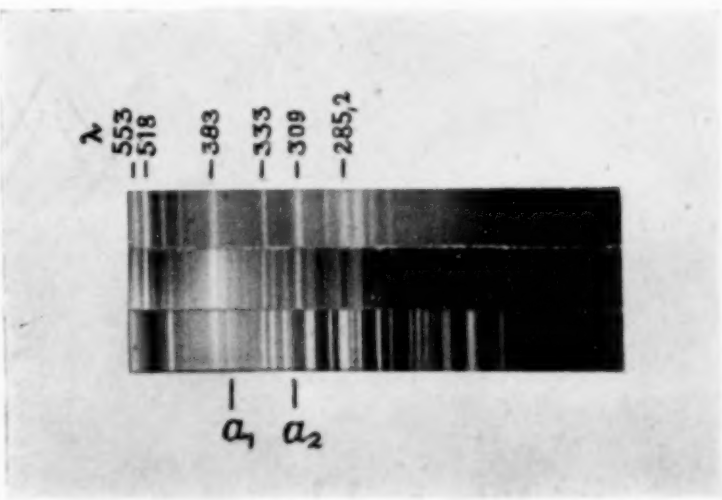


Fig. 4.

G. Tammann.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.



Fig. 2. 6.9 Atpr. As. Gewöhnlich abgekühlt, daher noch Eutektikum. Mit Kalilauge geätzt. 70 × vergr.

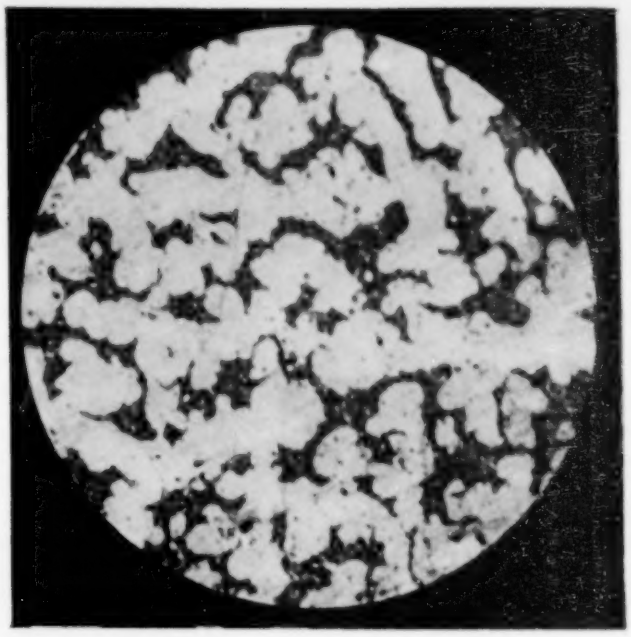


Fig. 3. 13.8 Atpr. As. β + Eutektikum. 70 × vergr.

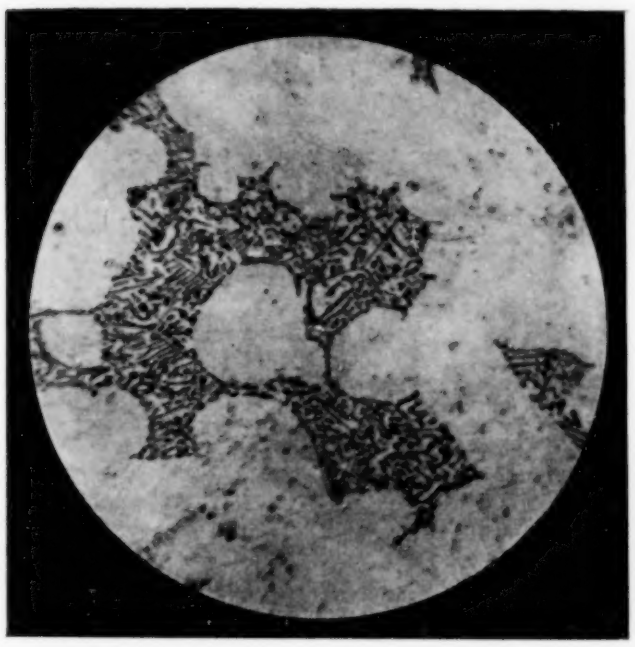


Fig. 4. Wie Fig. 3, aber 265 × vergr.

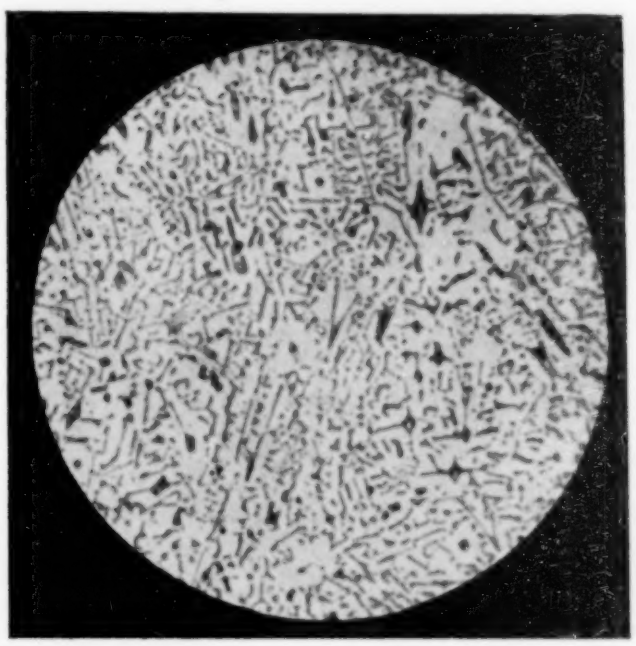


Fig. 5. 25.1 Atpr. As. Eutektikum. 70 × vergr.

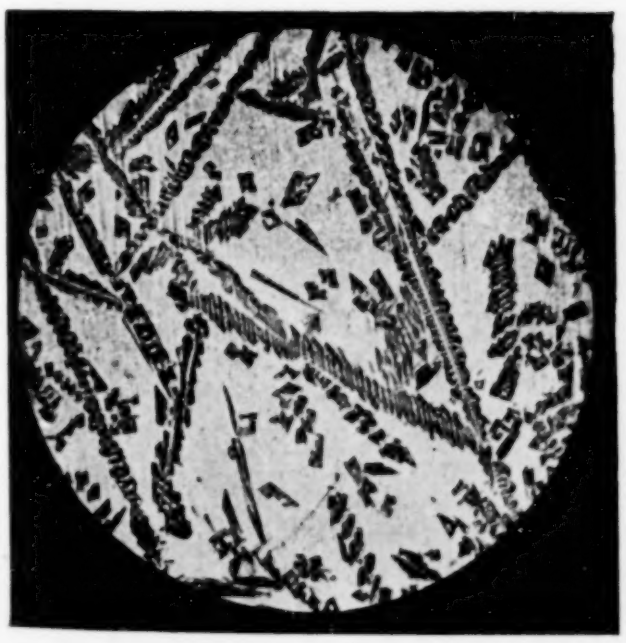


Fig. 6. 44.7 Atpr. As. As + Eutektikum. 7 × vergr.

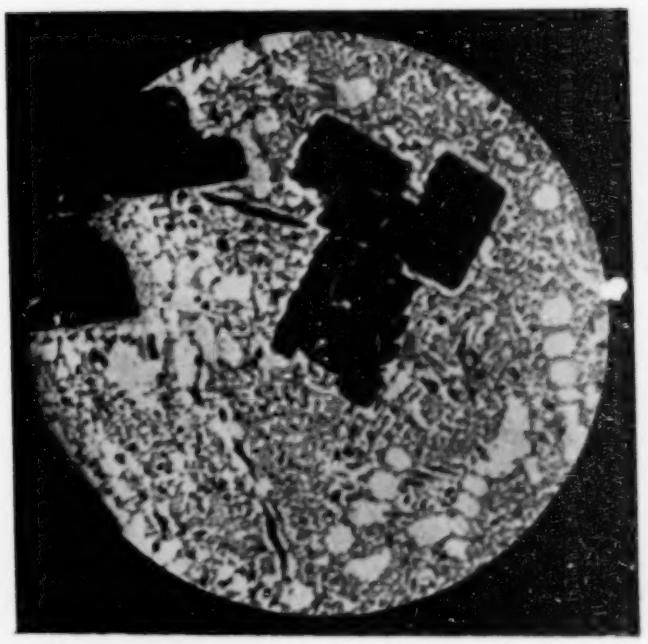


Fig. 7. Wie Fig. 6, aber 70 × vergr.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

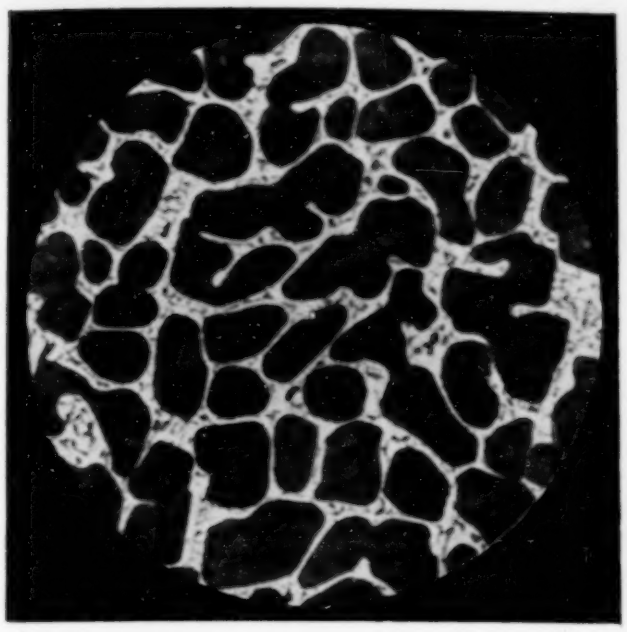


Fig. 8. 72.5 Atpr. As.
As + Eutektikum. 70 × vergr.

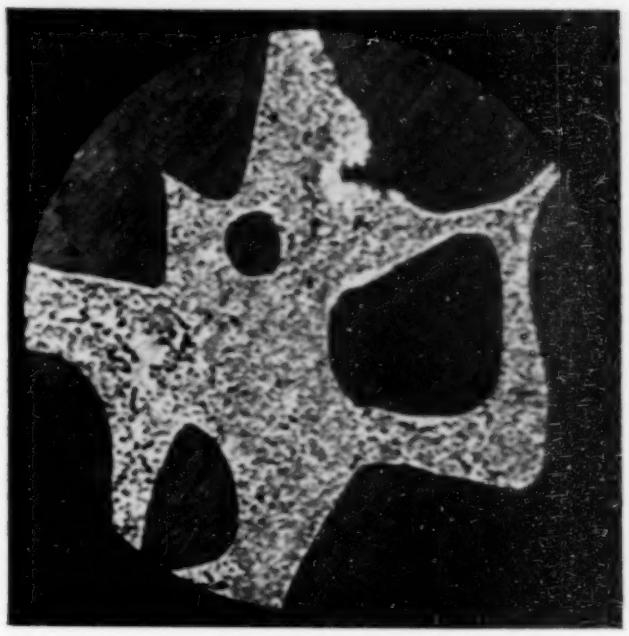


Fig. 9. 85.8 Atpr.
As + Eutektoid. 400 × vergr.

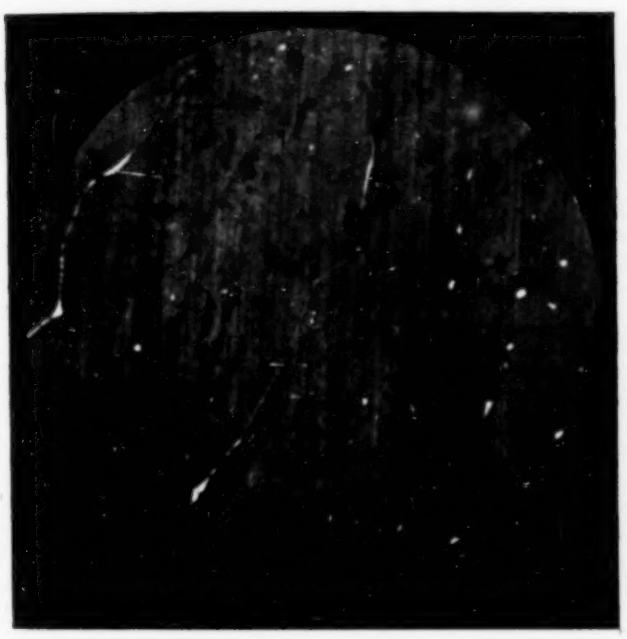


Fig. 10. 99.5 Atpr. As.
As + β. 70 × vergr.

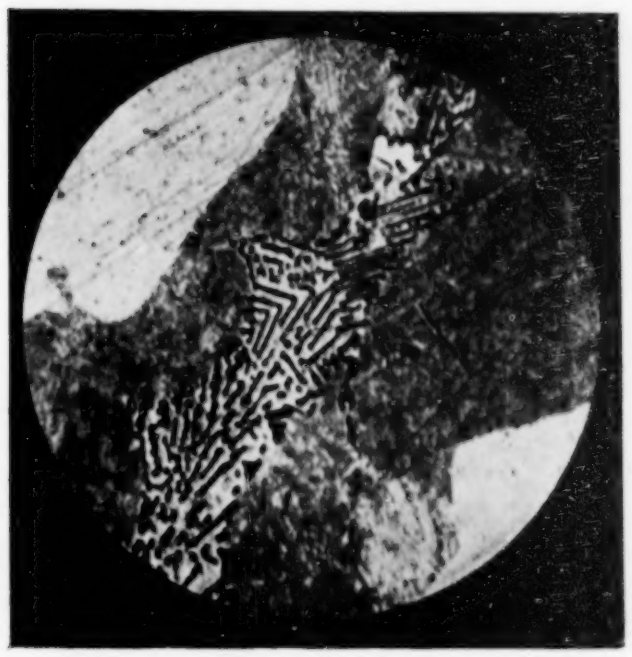


Fig. 11. 10.0 Atpr. As. $\alpha + \beta$ + Eutekt.
Unvollst. Umwandlung. 400 × vergr.

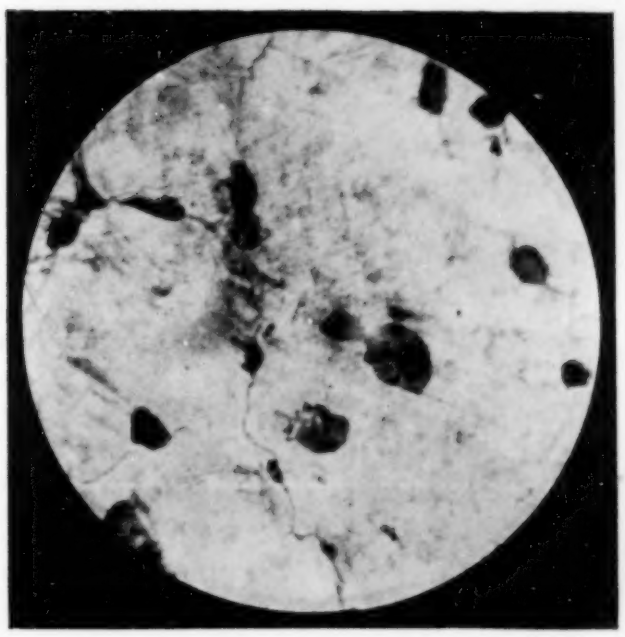


Fig. 12. 6.9 Atpr. As.
α (hell) + Eutektoid (dunkel). 65 × vergr.

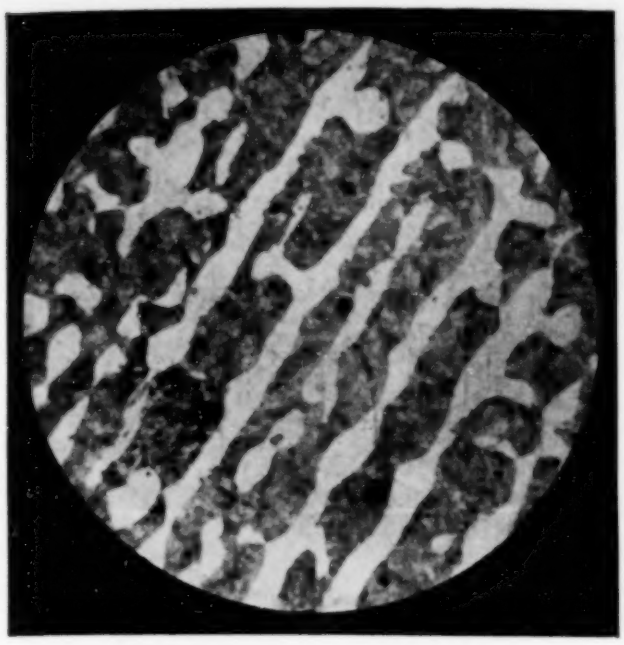


Fig. 13. 9.0 Atpr. As,
sonst wie Fig. 12. 65 × vergr.

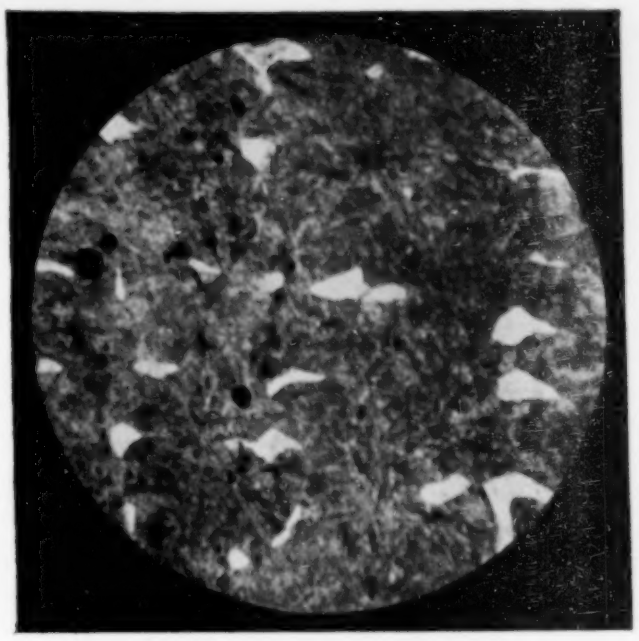


Fig. 14. 10.0 Atpr.,
sonst wie Fig. 12. 65 × vergr.

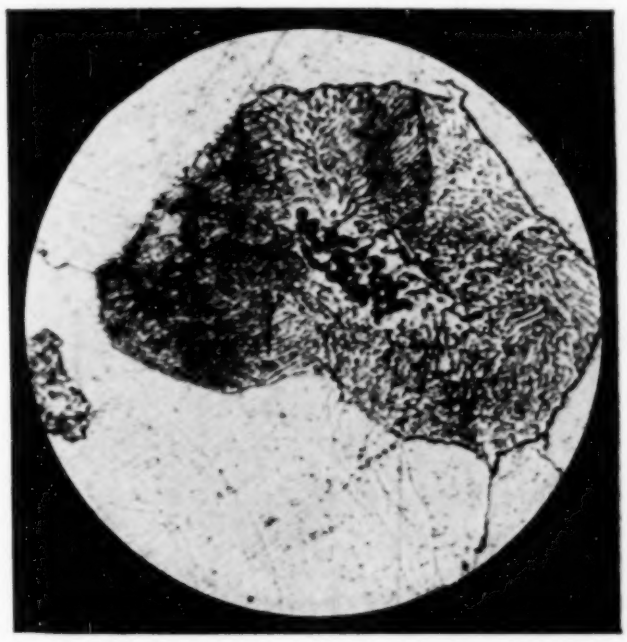


Fig. 15. Eutektoid aus Fig. 12.
400 × vergr.

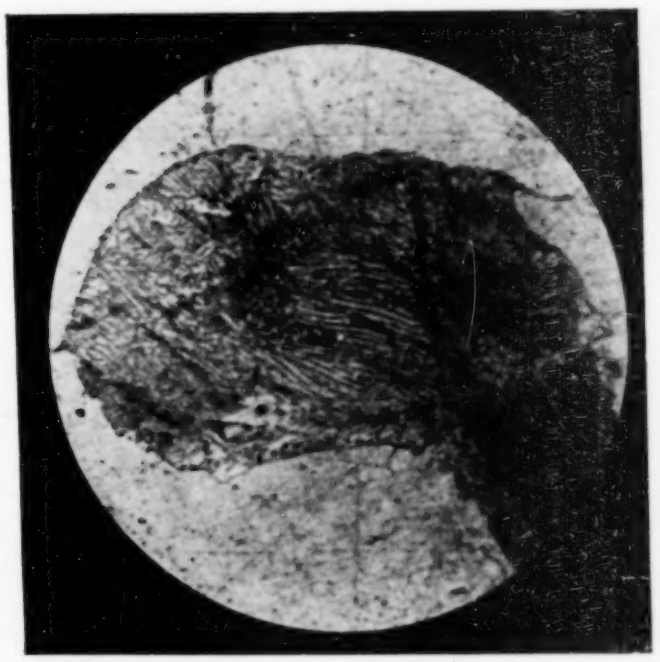


Fig. 16. Nur lamellares Eutektoid
aus Fig. 12. 400 × vergr.

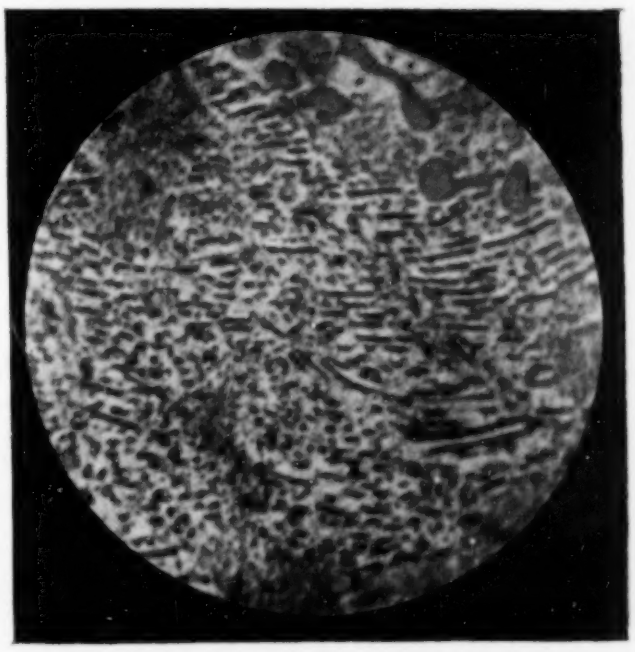


Fig. 17. 13.8 Atpr. As.
Eutektoid + Eutektikum. 13 St. bei 360°.
770 × vergr.

W. Heike und A. Leroux.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

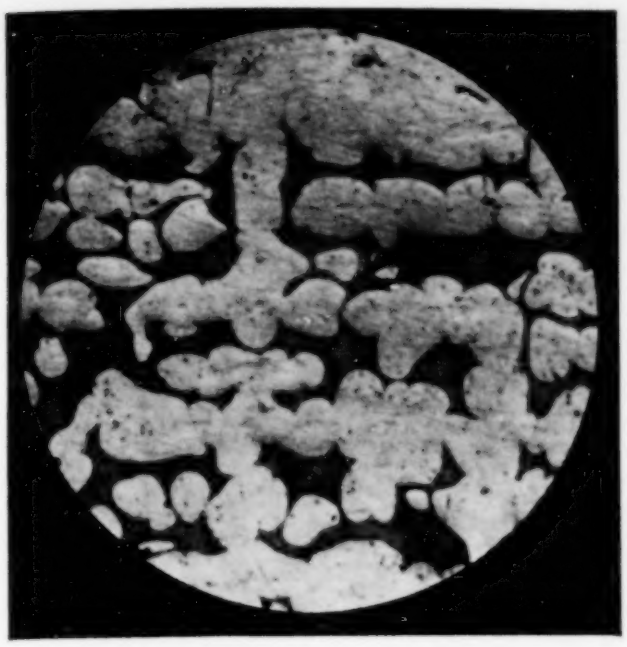


Fig. 18. 13.8 Atpr. As. Bei 550° abgeschreckt. Unterkühltes Eutektikum dunkel. 70 × vergr.

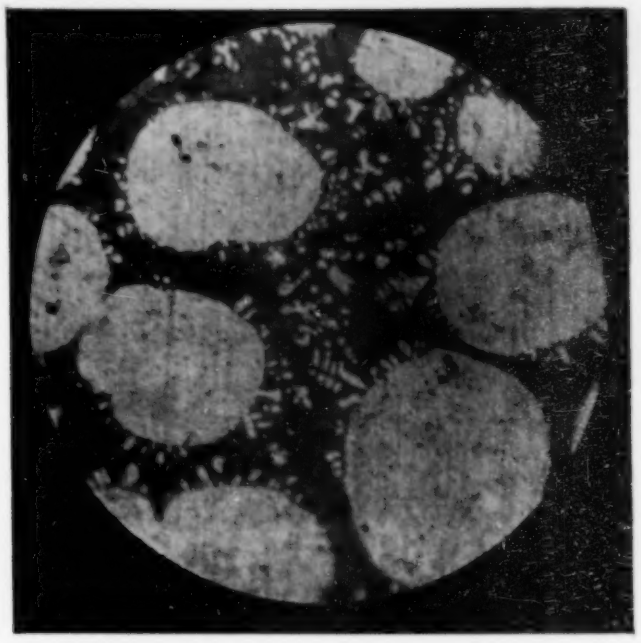


Fig. 19. Wie Fig. 18, aber bei 590° abgeschreckt. 190 × vergr.

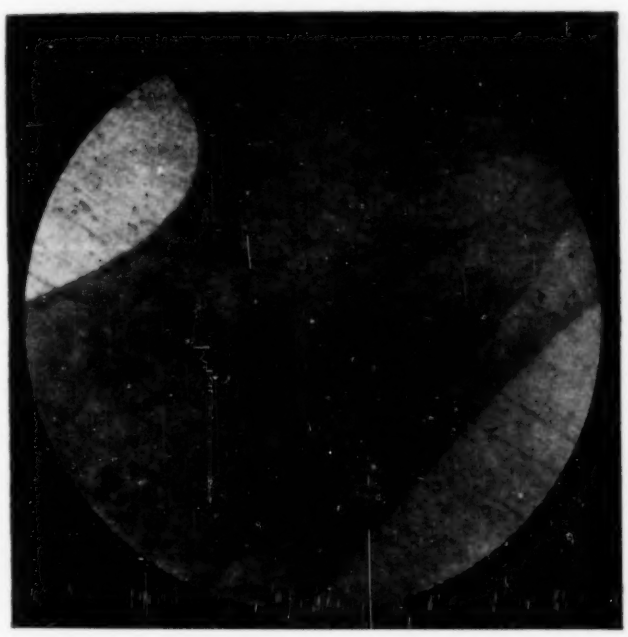


Fig. 20. Wie Fig. 18. Vollständig unterkühltes Eutektikum. 1000 × vergr.

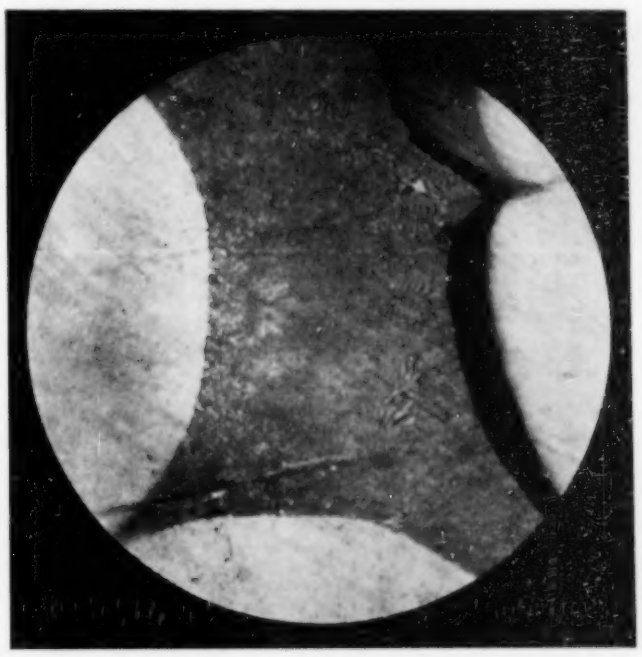


Fig. 21. Wie Fig. 18. Nicht vollkommen unterkühltes Eutektikum. 500 × vergr.



Fig. 22. Wie Fig. 17. Haarsilber. 5 × vergr.

Über die Wirkung von Radiumstrahlen auf Gemische von Arsenwasserstoff und Sauerstoff.

Von H. Reckleben und G. Lockemann.

Mit 7 Figuren im Text.

Gelegentlich der Untersuchungen über die katalytische Zersetzung von Arsenwasserstoff hatte der eine von uns[1] bereits im Anfange des Jahres 1904 auch Versuche ausgeführt, um die Wirkung von Radiumstrahlen auf das genannte (mit Wasserstoff verdünnte) Gas allein sowohl, wie mit Sauerstoff gemischt zu studieren. Zu jener Zeit war von chemischen Wirkungen der Radiumstrahlen erst sehr wenig bekannt. Abgesehen von Färbungen gewisser Stoffe (Quarz, Glas usw.) und Umwandlung von weißem Phosphor in roten kannte man den zersetzenden Einfluß auf Jodverbindungen (Jodsäure, Jodoform — in organischen Flüssigkeiten gelöst), Salpetersäure (Braunfärbung) und die reduzierende Wirkung auf Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Oxalsäure (Ausscheidung von Kalomel).

Im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig (damaliger Direktor: Geheimrat Prof. Dr. E. Beckmann) stand ein Präparat von 5 mg Radiumbromid (eingeschlossen in eine Metallkapsel mit Glimmerplatte) zur Verfügung. Arsenwasserstoff schien für die Prüfung der chemischen Wirkung der Radiumstrahlen geeignet, weil es einerseits als Gas völlig durchdringlich ist, andererseits einen molekularen Zerfall oder eine Umsetzung mit Sauerstoff durch Volumänderung und eventuell durch Ausscheidung von braunem Arsen (bzw. Wasserstoffarsen) zu erkennen geben würde.

Nach den ersten Vorversuchen, die einen merklichen Einfluß der Radiumstrahlen ergeben hatten, mußte die Arbeit aus besonderen Gründen zunächst abgebrochen werden. Später haben

[1] G. Lockemann, *Zeitschr. f. angew. Chem.* **18** (1905), 491.

wir die Versuche dann gemeinsam fortgesetzt und mehrere ausgedehnte Versuchsreihen ausgeführt.[1]

Der molekulare Zerfall von Arsenwasserstoff in seine Komponenten unter der Einwirkung von Hitze ist das bekannte Beispiel einer monomolekularen Reaktion, das von VAN'T HOFF und KOOY[2] untersucht wurde: $H_3As \rightarrow 3\,H + As$. Man hätte nun daran denken können zu prüfen, ob vielleicht unter der Wirkung der Radiumstrahlen die Zersetzung als Reaktion höherer Ordnung verliefe, ähnlich wie der Zerfall von Jodwasserstoff mono- oder bimolekular verlaufen kann, je nachdem ob Licht oder Hitze darauf einwirken. Es stellte sich jedoch heraus, daß unter den durch die außerordentliche Langsamkeit des Zersetzungsverlaufs bedingten Umständen ein für derartige Berechnungen erforderliches genaues Messen unmöglich gemacht wurde. Es konnte sich hier nur darum handeln, festzustellen, ob der Zerfall durch die Radiumbestrahlung etwa beschleunigt würde. Der Anfangs- und Endzustand bei dieser Zersetzung wird durch die Molekularformel ausgedrückt: $2\,H_3As = 3\,H_2 + 2\,As$. Somit wächst das Gasvolumen beim Zerfall von einem Raumteil Arsenwasserstoff auf das anderthalbfache.

Über die Umsetzung des Arsenwasserstoffs mit Sauerstoff ist in der Literatur bisher nur folgendes bekannt: Arsenwasserstoff scheidet unter der Einwirkung von sauerstoffhaltigem Wasser (STROMEYER) oder von (feuchter?) Luft (SOUBEIRAN) nach längerer Zeit Arsen ab[3]. WIEDERHOLD[4] hält die Abscheidung für eine Verbindung von Arsen und Wasserstoff, JANOWSKY[5] der Hauptsache nach für Arsen. Nach O. BRUNN[6] ist es je nach der Menge des einwirkenden Sauerstoffs entweder Arsen oder festes Wasserstoffarsen H_2As_2 oder ein Gemenge beider. Eine weitergehende Oxydation zu arseniger Säure oder zu Arsensäure ist bisher nicht beobachtet worden. Es wäre jedoch möglich, daß sie unter der Wirkung der Radiumstrahlen stattfände.

---

[1] Die Veröffentlichung hat sich aus äußeren Gründen (örtliche Trennung usw.) bis jetzt verzögert.

[2] J. H. VAN'T HOFF: Studien zur chemischen Dynamik, bearbeitet von E. COHEN (Amsterdam-Leipzig 1896) S. 2 u. 138.

[3] GMELIN-KRAUT, Handbuch, 7. Aufl. Bd. III, 2 (1908), 434.

[4] *Pogg. Ann.* **118** (1863), 616.

[5] *Ber.* **6** (1873), 220.

[6] *Ber.* **22** (1889), 3203.

Diese verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$\text{a)}\ 2H_3As + O_2 = 2H_2O + H_2As_2,$$
$$\text{b)}\ 4H_3As + 3O_2 = 6H_2O + 4As,$$
$$\text{c)}\ 2H_3As + 3O_2 = 2H_3AsO_3,$$
$$\text{d)}\ H_3As + 2O_2 = H_3AsO_4.$$

In allen vier Fällen würde also eine Volumenabnahme eintreten und je nach dem Mengenverhältnis des verbrauchten Sauerstoffs zu dem oxydierten (und als Gas verschwundenen) Arsenwasserstoff würde sich ergeben, welche der vier Reaktionen eingetreten sein könnte. Außerdem müßten sich die verschiedenen Arsenoxydationsprodukte durch chemische Reaktionen nachweisen lassen.

Nach den Untersuchungen von P. und S. Curie[1] und von F. Giesel[2] wird Luft bei unmittelbarer Berührung mit einem Radiumsalze ozonisiert. Diese Ozonisierung wird durch die α-Strahlen verursacht, welche schon durch eine dünne Glimmerscheibe absorbiert werden. In unserm Falle kann also eine Ozonisierung des Sauerstoffs nicht in Betracht kommen, es wirken nur die β- und γ-Strahlen.

Aus gleichzeitig ohne Radium angestellten Parallelversuchen mußte sich ergeben, ob die Umsetzung mit Sauerstoff durch die Bestrahlung etwa nur beschleunigt oder in anderer Reaktionsrichtung beeinflußt würde.

Experimenteller Teil.

A. Allgemeines.

Für die Untersuchung benutzten wir ein Arsenwasserstoff-Wasserstoff-Gemisch, das wir in der früher[3] beschriebenen Weise aus Zink und arsenhaltiger Salzsäure gewannen. Dieses Gasgemisch war von vornherein möglichst luftfrei dargestellt und wurde vor seiner Verwendung einige Zeit in einem Flaschengasometer über konzentrierter Kochsalzlösung aufbewahrt.

Der Arsenwasserstoffgehalt des Gases wurde gasvolumetrisch durch Absorption mit Silbernitrat oder Natriumhypo-

[1] *Compt. rend. de l'Acad. des sc.* **129** (1899), 823.
[2] *Verh. der physik. Ges.* **2** (1900), 9.
[3] *Zeitschr. f. angew. Chem.* **19** (1906), 275; *Zeitschr. f. anal. Chem.* **46** (1907), 674.

chlorit[1] ermittelt, der Sauerstoffgehalt der Gasgemische in der üblichen Weise mit alkalischer Pyrogallollösung oder mit weißem Phosphor.

Die Gestalt der Glasgefäße, in denen wir die Gase der Wirkung der Radiumstrahlen aussetzten, wurde im Laufe der Untersuchungen mehrfach abgeändert. In allen Fällen war an einer geeigneten Stelle mit Hilfe von französischem Marineleim eine runde Aluminiumplatte von etwa 0.3 mm Dicke und 15 mm Durchmesser gasdicht eingekittet. Die Dichtigkeit dieses Aluminiumfensters mußte in jedem einzelnen Falle durch besondere Versuche geprüft werden. Leider trat in einzelnen Versuchsreihen nach einiger Zeit Undichtigkeit ein, so daß die Beobachtungen vorzeitig abgebrochen werden mußten. Die Radiumkapsel wurde mit der Glimmerplatte unmittelbar auf dieses Aluminiumfenster aufgelegt und mit einem Gummiring befestigt.

Als Absperrflüssigkeit diente entweder Wasser oder fast konzentrierte Kochsalzlösung vom spez. Gewicht 1.2.

Die Hauptversuche wurden in einem dauernd dunkel gehaltenen Zimmer des Kellergeschosses ausgeführt, in welchem zur Vermeidung größerer Temperaturschwankungen auch in den Wintermonaten die Heizung abgestellt blieb. Für Parallelversuche ohne Radium wurden in gleicher Weise beschickte Gefäße in einem anderen ebenfalls verdunkelten Laboratoriumsraum aufgestellt.

Um den Gang der Gaszersetzung genau zu verfolgen, wurde von Zeit zu Zeit das Volumen des Gases in den einzelnen Gefäßen unter Beobachtung von Druck und Temperatur sowie unter Berücksichtigung der Tension der Sperrflüssigkeit gemessen. Dies geschah bei Beginn eines Versuches mehrmals an einem Tage, dann in der Regel täglich einmal und nach längerer Dauer in angemessenen Zwischenräumen. Die so gefundenen Zahlen wurden auf Volumina von 0^0 und 760mm Druck umgerechnet und die hierbei sich ergebenden Unterschiede der verschiedenen Ablesungen in die Tabellen eingesetzt. Als einheitliche Grundlage für die Beurteilung der Volumenänderungen benutzten wir bei den verschiedenen Versuchen den anfänglichen Arsenwasserstoffgehalt, indem wir das Verhältnis der Volumenänderungen zu diesem in Prozenten berechneten.

---

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.* **47** (1908), 126.

B. Vorversuche.

Von den angestellten Vorversuchen wollen wir folgende zwei anführen:

Vorversuch a (13.—17. II. 1904).

Für die ersten Versuche wurde ein mit Teilung versehenes Glasrohr benutzt, dessen obere Öffnung durch ein Aluminiumblech in der vorhin beschriebenen Weise verschlossen war. Dieses Glasrohr wurde über Wasser mit dem Arsenwasserstoff-Wasserstoff-Gemisch (mit einem Gehalte von 8.3% H_3As) gefüllt und nach Auflegen der Radiumkapsel in einem hohen Wasserbehälter aufbewahrt (Rohr I).

Daneben in demselben Wasserbehälter wurde ein oben geschlossenes Glasrohr mit derselben Gasfüllung (ohne Radium) aufbewahrt (Rohr II).

Ein drittes Rohr mit Aluminiumplatte wurde ebenfalls mit derselben Gasfüllung in einem besonderen Wasserbehälter getrennt davon beobachtet (Rohr III).

Die Ergebnisse dieses Versuches sind in der Tabelle a zusammengestellt:

Tabelle a (Vorversuch a).

(Rohr I und II im gleichen Wasserbehälter.)

	Rohr I (mit Ra)		Rohr II		Rohr III	
Anfangsfüllung	ccm	%	ccm	%	ccm	%
H_3As	3.08	8.3	3.08	8.3	3.13	8.3
H_2	34.03	91.7	34.03	91.7	34.52	91.7
Gesamtvolumen	37.11	100.0	37.11	100.0	37.65	100.0
nach Stunden	beobachtete Volumenänderungen					
	ccm	%	ccm	%	ccm	%
6	− 0.03	− 1.0	− 0.03	− 1.0	− 0.15	− 4.8
14	− 0.19	− 6.2	− 0.19	− 6.2	− 0.32	− 10.2
24	− 0.18	− 5.8	− 0.27	− 8.8	− 0.44	− 14.1
48	− 0.24	− 7.8	− 0.34	− 11.0	− 0.47	− 15.0
96	− 0.44	− 14.3	− 0.76	− 24.7	− 0.80	− 25.6

In allen drei Fällen war allmähliche Volumenabnahme zu beobachten, die jedenfalls auf Absorption durch das Sperrwasser und auf eine oxydierende Wirkung der im Wasser enthaltenen Luft zurückzuführen ist. Die Volumenabnahme in dem unter dem Einfluß des Radiums stehenden Rohre I ist am Schluß des Versuches

(nach vier Tagen) nur etwa halb so groß (0.44 ccm) wie die in den Rohren II und III (0.80 und 0.76 ccm). Dies deutet darauf hin, daß = unter Voraussetzung gleicher Absorptionsbedingungen — eine gewisse Volumenzunahme stattgefunden haben wird. Diese könnte nur durch einen teilweisen Zerfall von Arsenwasserstoff in Arsen und Wasserstoff (siehe oben: Einleitung) verursacht sein.

Vorversuch b (30. I.—6. II. 1904).

Ein anderer Vorversuch wurde nach Zumischung von Sauerstoff zu dem Arsenwasserstoff-Wasserstoff-Gemisch unter sonst gleichen Versuchsbedingungen angestellt. Hierzu dienten drei Glasrohre, von denen Rohr I mit Aluminiumfenster das Radiumpräparat trug, während Rohr II und III als Kontrollrohre dienten; und zwar war Rohr II möglichst in gleicher Weise wie Rohr I mit dem Gasgemisch, Rohr III lediglich mit Arsenwasserstoff-Wasserstoff (also ohne Sauerstoff) gefüllt. Die einzelnen Zahlen sind in Tabelle b angegeben.

Tabelle b (Vorversuch b).

	Rohr I (mit Ra)		Rohr II		Rohr III	
Anfangsfüllung	ccm	%	ccm	%	ccm	%
H_3As	1.97	4.5	1.96	4.5	2.06	6.1
O_2	11.45	26.2	11.63	26.5	—	—
H_2	30.36	69.3	30.19	69.0	31.65	93.9
Gesamtvolumen	43.78	100.0	43.78	100.0	33.71	100.0
nach Tagen	beobachtete Volumenänderungen					
	ccm	%	ccm	%	ccm	%
1/3	− 0.42	− 21.3	− 0.06	− 3.1	± 0.00	± 0.00
2	− 0.86	− 43.7	− 0.32	− 16.3	− 0.01	− 0.5
3	− 1.23	− 62.6	− 0.60	− 30.6	− 0.16	− 7.8
4	− 1.43	− 72.6	− 0.80	− 40.8	− 0.27	− 13.1
5	− 1.71	− 86.8	− 1.03	− 52.5	− 0.35	− 17.0
6	− 1.88	− 95.4	− 1.07	− 54.6	− 0.48	− 23.3
7	− 2.03	− 103.0	− 1.20	− 61.2	− 0.57	− 27.7

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß das der Wirkung der Radiumstrahlen ausgesetzte Gasgemisch in Rohr I die größte Volumenabnahme (2.03 ccm) zeigt, fast das Doppelte des in Rohr II (ohne Radium) erhaltenen Wertes (1.20 ccm). Während die im Rohr III (ohne Sauerstoff und ohne Radium) erhaltene Volumenabnahme lediglich auf Absorption durch das Sperrwasser (siehe oben) zurückzuführen ist, hat in Rohr II offenbar eine Einwirkung

des beigemischten Sauerstoffs auf den Arsenwasserstoff stattgefunden und dadurch eine größere Volumenabnahme verursacht (siehe oben: Einleitung). Diese oxydierende Wirkung des Sauerstoffs ist aber durch die Radiumstrahlen in Rohr I noch verstärkt, wie man aus der größeren Volumenabnahme schließen muß.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß der Arsenwasserstoff durch die Wirkung verschiedener Katalysatoren schon von selbst mehr oder weniger leicht der Zersetzung anheimfällt, schien es uns lohnender, nur die Veränderung sauerstoffhaltiger Gasmischungen unter der Wirkung der Radiumstrahlen genauer zu studieren.

C. Hauptversuche.

Versuchsreihe 1 (23. VI.—28. XI. 1905).

Die geringen Volumenänderungen, die sich bei den Vorversuchen ergaben, führten uns dazu, den Versuchsgefäßen eine Form zu geben, die eine möglichst genaue Ablesung des Volumens gestattete. Da wir aber von vornherein beabsichtigten, die Versuche über eine längere Zeit hin (mehrere Monate) auszudehnen, so war es notwendig, auch mit größeren Volumenschwankungen zu rechnen, die durch Änderungen von Druck und Temperatur bedingt werden. Das für die Versuchsreihe 1 verwendete Hauptgefäß *A* (Fig. 1) bestand aus einem Glaszylinder von etwa 185 ccm Inhalt, der oben durch eine Aluminiumplatte verschlossen war und der unten in eine lange, mehrfach gebogene Kapillare *abcdef* von 1—2 mm lichter Weite auslief. Diese war kurz vor dem Ende zu einer Kugel (*f*—*g*) erweitert, um für größere Gasausdehnungen Raum zu schaffen. Der Inhalt des Gefäßes *A* sowie der einzelnen Kapillarstrecken *a*—*b*, *b*—*c* usw. wurde durch Auswägen mit Wasser genau bestimmt. Das untere

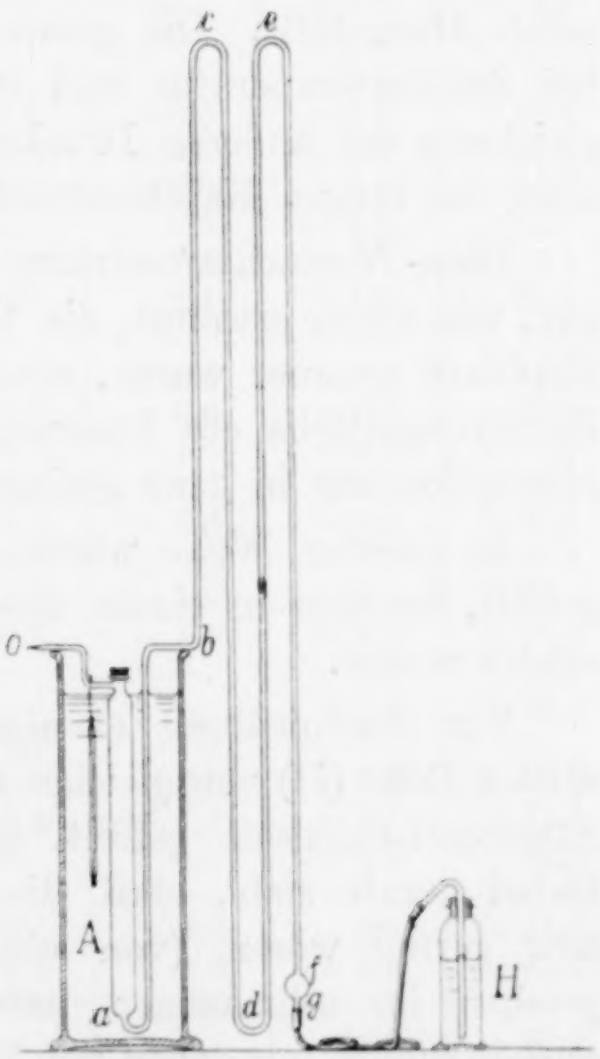


Fig. 1. 1:15 d. natürl. Größe.

Ende *g* der Kapillare wurde durch einen Gummischlauch mit einem Hubgefäß H^1 verbunden.

Das zum Einfüllen des Gases dienende, dicht unter der Aluminiumplatte angesetzte enge Rohr *o* wurde nach erfolgter Gasfüllung abgeschmolzen. Dieses konnte trotz der Füllung mit dem wasserstoffhaltigen explosiven Gasgemische gefahrlos geschehen, da wir das Ansatzrohr an einer Stelle schon vor der Gasfüllung sehr dünn ausgezogen hatten und dann nach erfolgter Füllung an dieser Stelle mit einer guten Stichflamme schnell abschmolzen.

Das Hauptgefäß *A* wurde in einen mit Wasser gefüllten Zylinder gehängt, um die Temperatur genau bestimmen zu können, während die Kapillaren außerhalb blieben.

Das Arsenwasserstoff-Wasserstoff-Gemisch hatte einen Gehalt von 11.9% H_3As. Dieses Gas wurde in einer großen Gasbürette in genau abgemessenen Mengen mit so viel Sauerstoff vermischt, daß dessen Volumen mindestens so groß war wie das des vorhandenen Arsenwasserstoffs, und das Ganze dann restlos in das Versuchsgefäß übergefüllt. Die gesamte Gasmenge war so bemessen, daß bei Zimmertemperatur und mittlerem Barometerstand nach Ausgleichung des äußeren Druckes die Oberfläche des Sperrwassers in einer der langen Kapillarstrecken stand.

Diese Versuchsanordnung sollte den Vorzug haben, daß nicht nur, wie schon erwähnt, die Volumenbestimmung bei der Enge der Kapillare genauer wurde, sondern daß auch durch die sehr kleine Berührungsfläche des Sperrwassers mit dem Gasgemisch eine Gasabsorption nur in ganz geringem Maße stattfand.

In gleicher Weise wurde ein zweites Versuchsgefäß (Rohr III) gefüllt, welches in einem besonderen Raume ohne Radium beobachtet wurde.

Zur Nachprüfung etwaiger Ablesungsfehler wurde noch ein drittes Rohr (II) von gleicher Form lediglich mit einem Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch gefüllt und in gleicher Weise beobachtet. Dabei ergab sich, daß die beobachteten Volumenunterschiede sehr gering waren (von einzelnen größeren Abweichungen abgesehen im allgemeinen unter 0.5 ccm). Um diese Volumenschwankungen mit denen von Rohr I und III unmittelbar vergleichen zu können, haben wir sie ebenso wie die der beiden anderen Rohre

---

[1] Das sogenannte Niveaugefäß nennen wir Hubgefäß.

umgerechnet, bezogen auf Arsenwasserstoff = 100 %, als ob auch dieses Gasgemisch den gleichen Gehalt an Arsenwasserstoff hätte.

Tabelle 1.

Versuchsreihe 1. (23. VI.—28. XI. 1905).

(Rohr I und II im gleichen Raume.)

a	Rohr I (mit Ra) b	c	Rohr II d	e	Rohr III f	g
Anfangs-füllung	ccm	%	ccm	%	ccm	%
H_3As	22.9	10.6	—	—	20.5	10.4
O_2	23.4	10.8	23.2	13.0	24.3	12.4
$H_2 + N_2$	168.9	78.6	155.2	87.0	151.6	77.2
Gesamt-volumen	215.2	100.0	178.4	100.0	196.4	100.0
nach Tagen	beobachtete Volumenänderungen					
	ccm	%	ccm	%	ccm	%
$^1/_2$	− 0.9	− 3.9	—	—	− 0.5	− 2.4
$1^1/_2$	− 0.7	− 3.1	—	—	− 0.3	− 1.5
$2^1/_2$	− 0.6	− 2.6	—	—	− 0.7	− 3.4
$3^1/_2$	− 1.0	− 4.4	—	—	− 1.4	− 6.8
5	− 0.8	− 3.5	—	—	− 1.7	− 8.3
6	− 0.8	− 3.5	− 0.1	− 0.5	− 2.1	− 10.2
7	− 0.8	− 3.5	− 0.1	− 0.5	− 2.3	− 11.2
8	− 0.9	− 3.9	±0.0	±0.0	− 2.6	− 12.7
10	− 2.3	− 10.0	− 0.1	− 0.5	− 2.6	− 12.7
11	− 2.8	− 12.2	− 0.4	− 2.1	− 3.1	− 15.1
13	− 3.3	− 14.4	− 0.4	− 2.1	− 4.2	− 20.4
15	− 4.9	− 21.4	—	—	− 3.4	− 16.6
17	− 4.7	− 20.5	− 0.1	− 0.5	− 3.6	− 17.6
19	− 5.2	− 22.7	− 0.5	− 2.6	− 4.2	− 20.5
21	− 4.9	− 21.4	− 0.3	− 1.6	− 4.4	− 21.5
23	− 6.4	− 28.0	− 0.3	− 1.6	− 5.4	− 26.3
25	− 6.9	− 29.7	− 0.5	− 2.6	− 5.3	− 25.9
27	− 7.4	− 32.3	− 0.1	− 0.5	− 5.7	− 27.8
29	− 7.3	− 31.9	− 0.3	− 1.6	− 6.1	− 29.8
31	− 8.5	− 37.1	− 0.3	− 1.6	− 6.2	− 30.2
33	− 9.2	− 40.2	—	—	− 6.6	− 32.2
35	− 9.7	− 42.4	—	—	− 7.8	−38.0
37	− 10.8	− 47.2	− 0.2	− 1.1	—	—
39	− 11.0	− 48.0	− 0.4	− 2.1	− 7.3	− 35.6
41	− 10.2	− 44.5	− 0.4	− 2.1	− 7.7	− 37.6
43	− 11.3	− 49.3	—	—	− 8.0	− 39.0
45	− 11.2	− 48.9	—	—	—	—
47	− 11.3	− 49.3	+ 0.1	+ 0.5	− 8.4	− 41.0
49	− 12.6	− 55.0	− 0.3	− 1.6	− 9.0	− 43.9
122—130	− 31.9	− 139.3	±0.0	±0.0	—	—
131—139	—	—	—	—	− 16.3	− 87.1
150—157	− 41.0	− 179.1	− 0.5	− 2.6	− 17.1	− 91.4

Die Volumenschwankungen von Rohr II und ebenso auch in gleichem Grade diejenigen der beiden anderen Rohre erklären sich zum

Teil aus dem Umstande, daß das Barometer in einem anderen Laboratoriumsraume hing, dessen Temperatur und Ventilationsverhältnisse von denen der Versuchsräume mehr oder weniger abwichen. Dieser Einfluß macht sich zum Teil in den verschiedenen Kurven (siehe diese) gleichzeitig in gleicher oder ähnlicher Weise bemerkbar.

Die Beobachtungen erstrecken sich über einen Zeitraum von fünf Monaten (157 Tage). Der besseren Übersicht halber haben wir sie nicht nur in der Tabelle 1 zusammengestellt, sondern auch die Reihen *c*, *e* und *g* dieser Tabelle in dem Kurvenbild 1 graphisch dargestellt.



Kurvenbild 1.

Hieraus ergibt sich, daß die Zersetzung in den beiden Gasgemischproben verschieden verläuft. In den ersten 14 Tagen ist die Volumenabnahme in dem Rohr III (ohne Radium) im allgemeinen größer, während von da an das den Radiumstrahlen ausgesetzte Gasgemisch I eine größere Volumenabnahme aufweist. Die Differenz zwischen den beiden wächst von da an stetig bis zum Schluß der Versuchsreihe.

Betrachtet man die einzelnen hintereinander liegenden Werte, so erkennt man an verschiedenen Stellen erhebliche Schwankungen

derart, daß auf Volumenabnahmen sogar wieder einzelne Volumenzunahmen folgen. Diese Abweichungen von einem geradlinigen Verlaufe sind allerdings zum Teil auf Beobachtungsfehler zurückzuführen, wie aus dem Verlaufe der Kurve des Kontrollrohrs II hervorgeht. Die Schwankungen der Kurven I und III sind aber an einzelnen Stellen so groß, daß sie sich dadurch allein nicht erklären lassen. Der Grund für diese Erscheinung ist also zum Teil wenigstens in der Natur der in den Gasen sich abspielenden Zersetzungsvorgänge selbst zu suchen. Es können da verschiedene Reaktionen vor sich gehen, die auf die Volumenänderung die entgegengesetzte Wirkung ausüben: einmal der einfache Zerfall des Arsenwasserstoffs in Arsen und Wasserstoff unter Volumenzunahme auf den anderthalbfachen Wert, ein andermal die Umsetzung des Arsenwasserstoffs mit dem Sauerstoff unter Volumenabnahme, deren Größe von den einzelnen eingangs erwähnten Reaktionen abhängt. Wir möchten nun annehmen, daß in den Gasgemischen diese verschiedenen Reaktionen nebeneinander verlaufen und vielleicht zeitweilig durch katalytische Wirkung (z. B. abgeschiedenes Arsen) in verschieden starkem Maße beeinflußt werden. Auf diese Weise ist es möglich, daß das Volumen eine größere Zeit konstant bleiben oder sogar eine Zunahme erfahren kann. Jedenfalls übertrifft im allgemeinen der Oxydationsprozeß den einfachen Zersetzungsvorgang des Arsenwasserstoffs in seine Elemente, da die durchschnittliche Volumenabnahme mit der Zeit immer mehr wächst, und zwar nach 157 Tagen bei dem Versuche ohne Radium bis zu dem Werte von 91.4% des ursprünglichen Arsenwasserstoff-Volumens, bei dem Versuche mit Radium bis zu 179.1%, also etwa bis zum doppelten Werte.

Von dieser Verschiedenheit in der Volumenabnahme abgesehen unterschieden sich die beiden Versuche noch sehr auffällig dadurch, daß das Innere des Rohres ohne Radium ziemlich stark durch Arsenabscheidung gebräunt war, das Rohr mit Radium dagegen nur an den Stellen, die der Wirkung der Radiumstrahlen entzogen waren (besonders in den Kapillaren und unmittelbar unter dem gewölbten oberen Teile des Rohres), eine Arsenabscheidung erkennen ließ.

Die Untersuchung des Sperrwassers bei dem Radiumversuche, das gegen Schluß des Versuchs bei der großen Volumenabnahme bis in das Hauptgefäß gedrungen war, ergab folgendes: Blaues Lackmuspapier wurde schwach gerötet. Mit Silbernitrat entstand ein schwarzer Niederschlag, was auf absorbierten Arsen-

wasserstoff deutet. Das Filtrat wurde beim vorsichtigen Neutralisieren mit Ammoniak rein gelb getrübt (Ag_3AsO_3). Da die arsenige Säure auch bei der Einwirkung von dem absorbierten Arsenwasserstoff auf Silbernitrat entstanden sein konnte[1], so wurde ein anderer Teil des Sperrwassers durch Einleiten von Schwefelwasserstoff geprüft, wobei ebenfalls eine gelbe Trübung (As_2S_3) entstand, die sich beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure und Erwärmen zusammenballte. Arsenwasserstoff gibt mit Schwefelwasserstoff unter diesen Bedingungen keinen Niederschlag[2], wovon wir uns auch durch einen besonderen Versuch überzeugten. Es war somit neben unverändertem Arsenwasserstoff mit Sicherheit arsenige Säure nachgewiesen.

Da der Silberniederschlag eine rein gelbe Farbe zeigte und keine Spur von rötlicher Färbung aufwies, so ist eine Bildung von Arsensäure ausgeschlossen.

Infolge eines Mißgeschickes war es leider nicht möglich, die Zusammensetzung der Gasgemische nach beendetem Versuche quantitativ zu ermitteln.

Versuchsreihe 2 (23. I.—12. V. 1906).

Eine zweite Versuchsreihe wurde in derselben Weise wie die erste angesetzt, nur mit dem Unterschiede, daß eine größere Sauerstoffmenge zugemischt wurde. Es wurden im ganzen drei Rohre gefüllt, und zwar zwei mit einem Gemisch von Arsenwasserstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (Rohr I und III) und eins, das wieder lediglich zur Kontrolle der Versuchstechnik diente, mit Wasserstoff und Sauerstoff (Rohr II). Das mit Aluminiumfenster versehene Rohr I wurde der Wirkung der Radiumstrahlen ausgesetzt und zusammen mit Rohr II in demselben Kellerraum im Dunkeln aufbewahrt, während Rohr III getrennt davon in einem anderen gleichfalls verdunkelten Raume stand.

Das Radiumpräparat ließen wir 4 Monate (125 Tage) lang ununterbrochen einwirken, entfernten es dann, um es für einen neuen Versuch zu benutzen. Das Rohr I blieb aber unverändert stehen und wurde noch etwa $1^3/_4$ Jahre lang weiter beobachtet (im ganzen 777 Tage), indem nach mehrwöchigen oder -monatlichen Pausen an drei oder vier aufeinander folgenden Tagen Ablesungen gemacht wurden, deren Durchschnittswerte, um kleine Einzelversuchsfehler auszuschalten, in die Tabelle eingesetzt wurden.

---

[1] Lasseigne, *Journ. de chim. med.* **16** (1840), 685; Reckleben, Lockemann und Eckardt, *Zeitschr. f. anal. Chem.* **46** (1907), 690.

[2] O. Brunn, *Ber.* **22** (1889), 3203.

Tabelle 2.

Versuchsreihe 2 (23. I.—12. V. 1906).

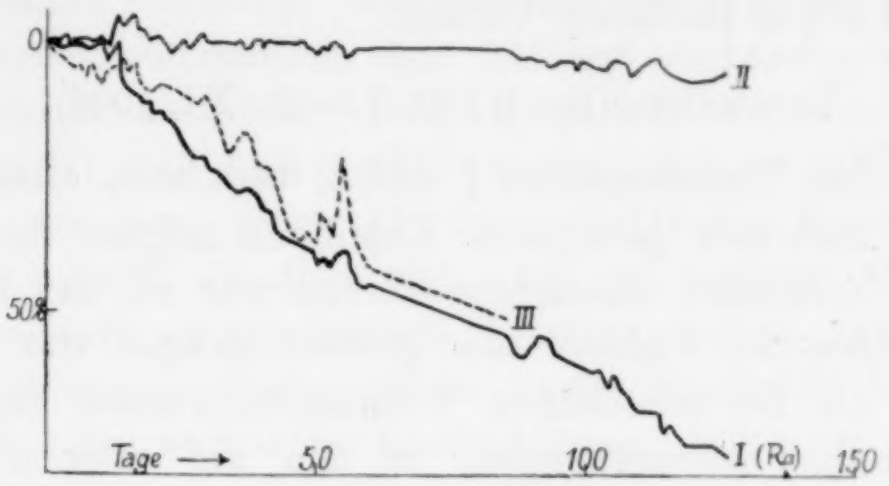
(Rohr I und II im gleichen Raume.)

	Rohr I (mit Ra)		Rohr II		Rohr III	
Anfangsfüllung	ccm	%	ccm	%	ccm	%
H_3As	19.2	8.4	—	—	14.3	8.4
O_2	63.4	27.6	46.6	25	47.4	27.6
$H_2 + N_2$	147.2	64.0	139.8	75	109.9	64.0
Gesamtvolumen	229.8	100.0	186.4	100	171.6	100.0
nach Tagen	beobachtete Volumenänderungen					
	ccm	%	ccm	%	ccm	%
1	—	—	+0.1	+0.6	—	—
2	−0.1	−0.5	−0.2	−1.3	—	—
3	+0.2	+1.0	−0.1	−0.6	—	—
4	−0.1	−0.5	−0.2	−1.3	−0.7	−4.9
6	−0.2	−1.0	−0.1	−0.6	−0.7	−4.9
7	−0.3	−1.6	−0.2	−1.3	−1.0	−7.0
8	−0.3	−1.6	−0.1	−0.6	−0.7	−4.9
9	−0.3	−1.6	−0.1	−0.6	—	—
10	−0.1	−0.5	+0.1	+0.6	−1.2	−8.4
11	−0.5	−2.6	−0.6	−3.8	−0.8	−5.6
13	+0.1	+0.5	+0.7	+4.5	−0.7	−4.9
14	−1.5	−7.8	+0.4	+2.6	−0.5	−3.5
15	−1.8	−9.4	+0.5	+3.2	−0.8	−5.6
16	−1.9	−9.9	+0.7	+4.5	−0.6	−4.2
17	−2.0	−10.4	+0.3	+1.9	−1.1	−7.7
18	−2.2	−11.4	+0.2	+1.3	—	—
19	−2.2	−11.4	+0.0	+0.0	−1.4	−9.8
20	−2.6	−13.5	+0.1	+0.6	−1.3	−9.1
21	−2.5	−13.0	+0.1	+0.6	−1.2	−8.4
22	−2.8	−14.6	−0.3	−1.9	−1.2	−8.4
23	−3.0	−15.6	−0.4	−2.6	—	—
24	−3.2	−16.6	−0.3	−1.9	—	—
25	−3.6	−18.7	±0.0	±0.0	—	—
26	−3.9	−20.3	−0.2	−1.3	—	—
27	−4.2	−21.8	−0.2	−1.3	−1.6	−11.2
28	−4.2	−21.8	+0.1	+0.6	−1.7	−11.9
29	−4.2	−21.8	+0.2	+1.3	−1.5	−10.5
30	−4.5	−23.4	−0.3	−1.9	−1.6	−11.2
31	−4.7	−24.4	−0.2	−1.3	−2.0	−14.0
32	−4.8	−25.0	−0.1	−0.6	—	—
33	−5.0	−26.1	−0.3	−1.9	−3.0	−21.0
34	−5.2	−27.1	−0.2	−1.3	−3.0	−21.0
35	−5.3	−27.6	−0.2	−1.3	—	—
36	−5.2	−27.1	−0.1	−0.6	−2.4	−16.8
37	−5.3	−27.6	−0.4	−2.6	−2.5	−17.5
38	−5.3	−27.6	−0.1	−0.6	−2.6	−18.2
39	−5.5	−28.7	±0.0	±0.0	−3.3	−23.1
40	−5.9	−30.8	−0.2	−1.3	—	—
41	−6.0	−31.3	±0.0	±0.0	−3.4	−23.8
42	−6.7	−34.9	−0.1	−0.6	—	—
45	—	—	—	—	−5.1	−35.7
46	—	—	—	—	−5.3	−37.1

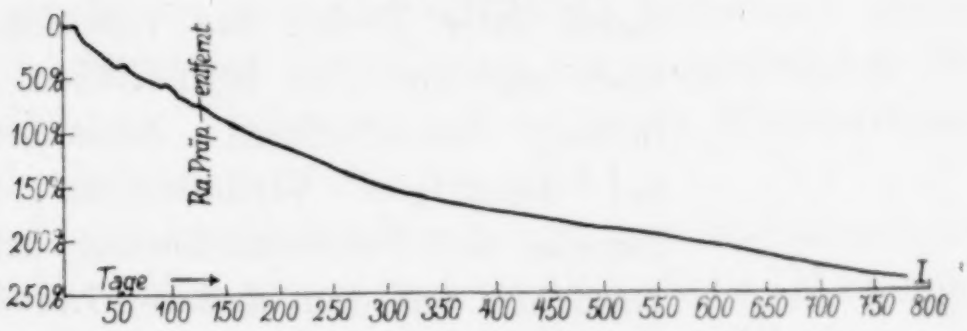
Tabelle 2 (Fortsetzung).

nach Tagen	Rohr I (mit Ra) beobachtete Volumenänderungen ccm	%	Rohr II ccm	%	Rohr III ccm	%
48	−7.4	−38.6	−0.1	−0.6	−5.1	−35.7
49	−7.3	−38.1	−0.3	−1.9	—	—
50	−7.9	−41.2	−0.4	−2.6	−5.4	−37.8
51	−7.6	−39.6	−0.2	−1.3	−4.6	−32.2
52	−7.9	−41.2	−0.3	−1.9	−4.9	−34.3
53	−7.6	−39.6	±0.0	±0.0	−5.2	−36.4
55	−7.3	−38.0	−0.3	−1.9	−3.1	−21.7
56	−7.6	−39.6	−0.5	−3.2	—	—
57	−8.5	−44.3	−0.3	−1.9	−5.1	−35.7
58	−8.7	−45.3	−0.3	−1.9	−5.3	−37.1
59	−8.6	−44.8	−0.2	−1.3	−5.9	−41.3
85	−10.4	−54.2	−0.3	−1.9	−7.3	−51.1
88	−11.2	−58.3	−0.6	−3.9		
90	−10.7	−55.7	−0.5	−3.2	undicht geworden	
91	−10.4	−54.2	−0.6	−3.9		
92	−10.5	−54.7	−0.6	−3.9		
93	−10.8	−56.3	−0.7	−4.5		
94	−11.1	−57.8	−0.7	−4.5		
95	−11.2	−58.3	−0.6	−3.9		
97	−11.4	−59.4	−0.6	−3.9		
98	−11.9	−62.0	−0.8	−5.1		
99	−11.4	−59.4	−0.6	−3.9		
101	−11.7	−60.9	−0.7	−4.5		
102	−11.6	−60.4	−0.7	−4.5		
104	−12.3	−64.1	−0.8	−5.1		
105	−11.8	−61.5	−0.5	−3.2		
106	−12.3	−64.1	−0.6	−3.9		
107	−12.5	−65.1	−0.6	−3.9		
108	−12.9	−67.2	−1.0	−6.4		
109	−13.0	−67.7	−0.9	−5.8		
111	−13.1	−68.3	−0.6	−3.9		
113	−13.2	−68.8	−0.4	−2.6		
114	−13.9	−72.4	−0.7	−4.5		
115	−13.7	−71.3	−0.9	−5.8		
118	−14.3	−74.6	−1.1	−7.0		
122	−14.3	−74.6	−1.1	−7.0		
126	−14.8	−76.9	−0.8	−5.1		
Radiumpräparat entfernt						
128	−14.1	−73.5	−0.2	−1.3		
135	−15.8	−82.4	−0.9	−5.8		
136	−16.1	−83.9	−0.7	−4.5		
157—161	−18.7	−97.7	−1.4	−9.0		
189—202	−21.8	−113.7	−1.3	−8.3		
252—260	−26.4	−137.7	−1.7	−10.9		
261—271	−27.0	−140.9	−1.8	−11.5		
279—281	−27.9	−145.4	−1.9	−12.2		
292—298	−28.8	−150.0	−1,9	−12.2		
316—319	−30.2	−157.1	−2.0	−12.8		
414—417	−34.0	−177.2	−2.2	−14.1		
490—493	−35.8	−187.1	−2.1	−13.5		
552—554	−38.1	−198.4	−2.1	−13.5		
627—634	−40.7	−211.9	−2.2	−14.1		
679—682	−43.0	−224.0	−2.6	−16.7		
738—742	−44.5	−232.1	−2.5	−16.1		
776—777	−45.7	−238.1	−2.3	−14.8		

Die einzelnen Beobachtungen sind in der gleichen Weise wie bei der ersten Versuchsreihe berechnet und sie sind in Tabelle 2 zusammengestellt und in den Kurvenbildern 2a und 2b graphisch wiedergegeben.



Kurvenbild 2a.



Kurvenbild 2b.

Die Kurven im Bild 2a zeigen während der ersten fünf bis sechs Wochen eine ziemliche Ähnlichkeit mit dem Verlauf der Kurven in Bild 1 der Versuchsreihe 1. Auch hier ist anfangs die Volumenabnahme bei dem mit Radium behandelten Gasgemisch geringer als bei den beiden anderen ohne Radium (Schnittpunkt der Kurven in beiden Fällen nach 14 Tagen). Die Volumenschwankungen sind wieder zum Teil auf Beobachtungsfehler zurückzuführen.

Der Versuch mit Rohr III mußte leider vorzeitig (nach 85 Tagen) abgebrochen werden, da sich Mängel in der Apparatur (Undichtwerden des Gummischlauches, Eindringen von Luft) herausstellten.

Die Volumenabnahme ist bei dieser Versuchsreihe im ganzen geringer als bei Versuchsreihe 1. Vielleicht ist der Grund hierfür darin zu suchen, daß die Temperatur des Versuchsraumes bei der ersten Versuchsreihe (während der Monate Juni bis Dezember) besonders in der Anfangszeit etwa 4—7° höher war als diejenige der zweiten Versuchsreihe (in den Monaten Januar bis Mai).

Das Kurvenbild 2b gibt den Gesamtverlauf der Volumenänderungen im Hauptrohr I auch noch während der Zeit nach der

Entfernung des Radiums bis zum Schluß des Versuches in fünffach verkleinertem Maßstabe wieder. Der Rohrinhalt stand nach Fortnahme des Radiumpräparates zunächst jedenfalls noch unter dem Einfluß der induzierten Radioaktivität. Später nimmt die Volumenkurve einen etwas flacheren Verlauf.

Versuchsreihe 3 (30. V.—11. XI. 1906).

Die in den Versuchsreihen 1 und 2 benutzten Glasgefäße mit den langen mehrfach gebogenen Kapillaren zeigten im Laufe der Zeit einige Nachteile. Besonders störend war es, daß sich in den Kapillaren bisweilen kleinere oder größere Mengen von Wasser ansammelten, die bei erheblichen Volumenänderungen (z. B. infolge starker Barometerschwankungen) in den auf- oder absteigenden Teilen der Kapillaren hängen blieben und durch ihren Druck das Volumen des darüber oder darunter befindlichen Gases unliebsam beeinflußten. Außerdem mußte bei derartigen Verhältnissen, um zum Zwecke der Volumenablesung den inneren Gasdruck mit dem äußeren Luftdruck zum Ausgleiche zu bringen, die Sperrflüssigkeit mit Hilfe des Hubgefäßes entsprechend große Strecken durch die Kapillaren gedrückt werden. Deshalb haben wir schließlich meistens das Volumen konstant gelassen und den wechselnden Druck bestimmt.

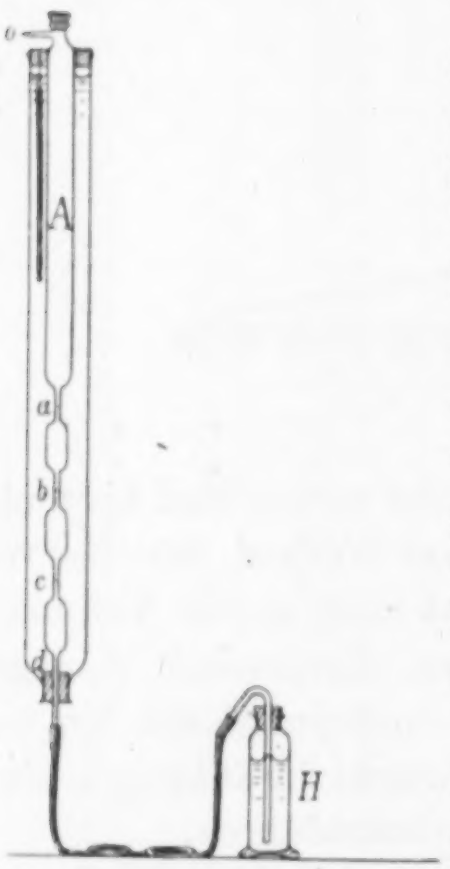


Fig. 2.
1 : 15 d. natürl. Größe.

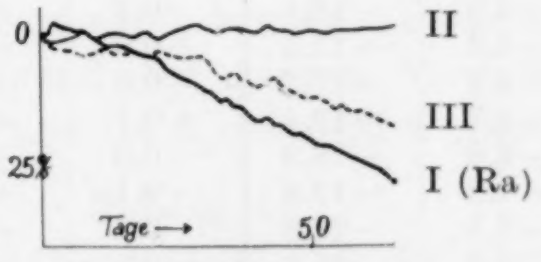
Für eine solche Bestimmungsmethode eignet sich ein Gefäß besser, das derartig gestaltet ist, wie Fig. 2 zeigt.

Das Versuchsgefäß *A* lief nach unten hin in mehrere durch kapillare Einschnürungen von 1—2 mm lichter Weite verbundene Erweiterungen aus und war durch einen Gummischlauch mit einem Hubgefäß *H* verbunden. Die Einschnürungen trugen je eine eingeätzte Marke (*a, b, c, d*), auf welche die Sperrflüssigkeit durch Heben oder Senken des Hubgefäßes selbst bei sehr großen Volumenänderungen bequem eingestellt werden konnte. Der Rauminhalt des Gesamtgefäßes bis zu den einzelnen Marken war wieder durch Auswägen mit Wasser bestimmt.

Das ganze Gefäß wurde mit einem Wassermantel umgeben, in den ein in halbe Grade geteiltes Thermometer gehängt war.

Zu der dritten Versuchsreihe benutzten wir ein Gasgemisch, das wir durch Zumischen von technischem Bombensauerstoff (88.6% O_2 und 11.4% N_2) zu unserm Arsenwasserstoff-Wasserstoff-Gas (14.7% H_3As + 81.8% H_2 + 3.5% N_2) herstellten, und zwar in dem Mengenverhältnis, daß ungefähr die doppelte Menge Sauerstoff als Arsenwasserstoff in dem Gemisch vorhanden war. Hiermit wurden zwei Rohre (Rohr I und III) gefüllt, während ein Kontrollrohr (Rohr II) mit Luft gefüllt wurde. Als Sperrflüssigkeit verwendeten wir von jetzt ab konzentrierte Kochsalzlösung (spez. Gew. = 1.2), da diese sich auch bei anderen Versuchen mit Arsenwasserstoff als vorteilhaft bewährt hatte. Ganz allgemein scheinen diejenigen Gase, welche durch Sauerstoff leicht zersetzt werden, über konzentrierter Kochsalzlösung haltbarer zu sein; wohl in erster Linie deswegen, weil die Löslichkeit der Gase, somit auch des Sauerstoffs, in der Kochsalzlösung bedeutend geringer ist als in Wasser. Selbst bei Verwendung von ausgekochtem Wasser zeigt sich nämlich der Übelstand, daß es durch Hineindiffundieren von Luft bald wieder sauerstoffhaltig wird.[1]

Rohr I (mit Aluminiumfenster und dem Radiumpräparat darauf) und Rohr II wurden wieder in demselben, Rohr III in einem anderen Raum im Dunkeln aufbewahrt. Die Beobachtungen erstreckten sich über 65 Tage. Leider wurde dann die Aluminiumplatte von Rohr I undicht. Die ebenso wie in den früheren Versuchen berechneten Werte sind in der Tabelle 3 und in dem Kurvenbild 3 zusammengestellt.



Kurvenbild 3.

Auch hier zeigte sich dieselbe Erscheinung, daß die Volumenabnahme des bestrahlten Gasgemisches erst nach etwa zwei Wochen (18 Tage) die des unbestrahlten Gases erreichte und von da ab übertraf.

---

[1] Das Hineindiffundieren von Luft in wässerige Lösungen wurde von den Verfassern beim Arbeiten mit H_3As, H_3Sb und H_3P wiederholt beobachtet. Vgl. *Zeitschr. f. anal. Chem.* **46** (1907), 701; H. Reckleben, *Ber.* **42** (1909), 81 und *Zeitschr. f. anal. Chem.* **54** (1915), 241.

Tabelle 3.

Versuchsreihe 3 (30. V. 1906—1. II. 1907).

(Rohr I und II im gleichen Raume.)

	Rohr I (mit Ra)		Rohr II		Rohr III	
Anfangsfüllung	ccm	%	ccm	%	ccm	%
H_3As	24.2	11.2	—	—	24.9	11.2
O_2	45.9	21.2	Luft	—	47.2	21.2
$H_2 + N_2$	146.3	67.6	Luft	—	150.5	67.6
Gesamtvolumen	216.4	100.0	220.6	—	222.6	100.0
nach	beobachtete Volumenänderungen					
Tagen	ccm	%	ccm	%	ccm	%
1	−0.2	− 0.8	−0.3	−1.2	−0.1	− 0.4
2	±0.5	+ 2.1	−0.4	−1.6	−0.6	− 2.4
8	±0.0	± 0.0	+0.1	+0.4	−1.0	− 4.0
12	−0.6	− 2.5	−0.1	−0.4	−0.7	− 2.8
14	−0.6	− 2.5	±0.0	±0.0	−1.0	− 4.0
17	−0.9	− 3.7	−0.1	−0.4	−1.0	− 4.0
19	−1.0	− 4.1	−0.1	−0.4	−1.1	− 4.4
20	−1.1	− 4.5	±0.0	±0.0	−1.0	− 4.0
22	−1.3	− 5.4	+0.2	+0.8	−0.8	− 3.2
24	−1.9	− 7.8	−0.4	−1.6	−1.0	− 4.0
26	−2.0	− 8.2	+0.1	+0.4	−1.2	− 4.8
29	−2.4	− 9.9	+0.4	+1.6	−1.1	− 4.4
30	−2.6	−10.7	+0.1	+0.4	−1.1	− 4.4
31	−2.7	−11.1	+0.1	+0.4	−1.5	− 6.0
33	−3.0	−12.4	−0.1	−0.4	−2.1	− 8.4
34	−3.0	−12.4	+0.1	+0.4	−2.2	− 8.8
36	−3.4	−14.0	+0.2	+0.8	−1.9	− 7.6
37	−3.4	−14.0	+0.1	+0.4	−2.1	− 8.4
40	−4.1	−16.9	−0.2	−0.8	−2.6	−10.4
42	−3.9	−16.1	+0.2	+0.8	−2.3	− 9.2
43	−4.2	−17.3	±0.0	±0.0	−2.2	− 8.8
45	−4.3	−17.7	±0.0	±0.0	−2.7	−10.8
47	−4.7	−19.4	−0.1	−0.4	−2.9	−11.6
48	−4.6	−18.9	±0.0	±0.0	−3.1	−12.4
49	−4.8	−19.8	+0.1	+0.4	−3.1	−12.4
52	−5.3	−21.8	−0.3	−1.2	−3.2	−12.8
54	−5.3	−21.8	+0.1	+0.4	−3.6	−14.4
55	−5.4	−22.2	±0.0	±0.0	−3.5	−14.0
57	−5.7	−23.5	+0.1	+0.4	−3.8	−15.2
59	−5.9	−24.3	+0.1	+0.4	−3.8	−15.2
61	−6.1	−25.1	+0.2	+0.8	—	—
62	−6.2	−25.5	+0.3	+1.2	−4.0	−16.1
64	−6.5	−26.8	+0.6	+2.4	−4.3	−17.3
65	−6.8	−28.0	+0.5	+2.0	−4.4	−17.7

Versuchsreihe 4 (8. II.—8. VI. 1907).

Da die dritte Versuchsreihe vorzeitig abgebrochen werden mußte, haben wir eine vierte Versuchsreihe unter möglichst gleichen Bedingungen angesetzt. Die Beobachtungen konnten wir 120 Tage lang

durchführen. Da sich bis zu dieser Zeit noch keine Undichtigkeit bemerkbar machte, war es uns möglich, in diesem Falle auch am Schluß der Versuchsreihe eine quantitative Analyse der einzelnen Bestandteile des bestrahlten Gasgemisches auszuführen. Zu diesen gasanalytischen Bestimmungen möchten wir im allgemeinen folgendes bemerken:

Die volumetrische Bestimmung des Arsenwasserstoffs durch Absorption mit Silbernitrat und die des Sauerstoffs durch alkalische Pyrogallollösung ergaben in Parallelversuchen stets gut übereinstimmende Werte; die Abweichungen betrugen im allgemeinen nicht mehr als 0.1 oder höchstens 0.2%. Bei der Bestimmung des Wasserstoffs dagegen durch Explosion mit überschüssiger Luft in der Knallgaspipette über Quecksilber erhielten wir trotz möglichst gleichmäßiger Versuchsbedingungen häufig auch in Parallelversuchen ziemlich stark von einander (bis zu 1%) abweichende Werte.[1] Da der Stickstoff lediglich als unabsorbierbarer Rest bestimmt wird, so werden die für ihn ermittelten Zahlen auch entsprechend ungenau. Beide Gase sind bei der Umsetzung des Arsenwasserstoffs unbeteiligt (sie wirken nur verdünnend) und es genügt daher, wenn die Summe ihrer Volumina als neutrales Gasgemisch in den Tabellen aufgeführt wird.

Bei dieser Versuchsreihe ermittelten wir eine Anfangszusammensetzung des Gasgemisches von 10.8% H_3As, 25.7% O_2, 57.8% H_2 und 5.7% N_2 oder mit anderen Worten 63.5% Neutralgas ($H_2 + N_2$). Wenn wir also nur die Werte für Arsenwasserstoff, Sauerstoff und Neutralgas angeben, so haben wir damit diejenigen Zahlen, die wir als ziemlich zuverlässig betrachten können. Diese und die einzelnen Beobachtungszahlen während der ganzen Versuchsdauer sind in der Tabelle 4 aufgeführt und im Kurvenbild 4 graphisch dargestellt.

Tabelle 4.

Versuchsreihe 4 (8. II.—8. VI. 1907.)

(Rohr I und II im gleichen Raume.)

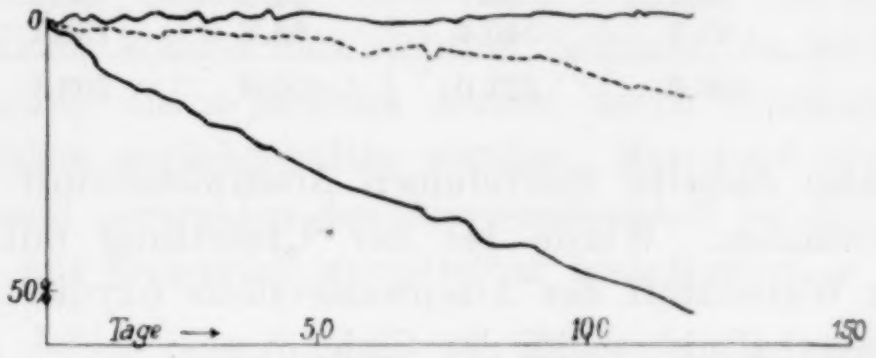
	Rohr I (mit Ra)		Rohr II		Rohr III	
Anfangsfüllung	ccm	%	ccm	%	ccm	%
H_3As	23.9	10.8	—	—	25.2	10.8
O_2	56.7	25.7	Luft	—	60.1	25.7
$H_2 + N_2$	140.4	63.5	Luft	—	148.3	63.5
Gesamtvolumen	221.0	100.0	224.0	—	233.6	100.0

[1] Robert Bunsen weist bereits in seinen „Gasometrischen Methoden" (2. Aufl. 1877, S. 119) auf die Fehlerquellen bei der Wasserstoffbestimmung durch Explosion hin.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

	Rohr I (mit Ra)		Rohr II (Luft)		Rohr III	
nach Tagen	abgelesene Volumenänderungen					
	ccm	%	ccm	%	ccm	%
1	−0.5	− 2.1	−0.2	−0.8	±0.0	±0.0
3	−0.5	− 2.1	±0.0	±0.0	−0.1	−0.5
5	−0.8	− 3.3	+0.3	+1.2	−0.5	−2.0
7	−1.4	− 5.9	±0.0	±0.0	−0.5	−2.0
8	−1.6	− 6.7	+0.3	+1.2	−0.4	−1.6
10	−2.3	− 9.6	−0.1	−0.4	−0.5	−2.0
12	−2.6	−10.9	−0.1	−0.4	−0.4	−1.6
14	−2.7	−11.3	+0.2	+0.8	−0.6	−2.4
17	−3.2	−13.4	±0.0	±0.0	−0.6	−2.4
18	−3.1	−13.0	+0.2	+0.8	−0.7	−2.8
21	−3.3	−13.8	+0.3	+1.2	−0.8	−3.2
22	−3.5	−14.6	+0.1	+0.4	−0.5	−2.0
25	−3.8	−15.9	+0.1	+0.4	−0.5	−2.0
26	−4.1	−17.2	+0.1	+0.4	−0.6	−2.4
28	−4.3	−18.0	+0.3	+1.2	−0.5	−2.0
29	−4.7	−19.7	−0.2	−0.8	−0.6	−2.4
35	−4.9	−20.5	+0.3	+1.2	−0.8	−3.2
36	−5.1	−21.3	+0.1	+0.4	−0.7	−2.8
40	−5.7	−23.8	+0.1	+0.4	—	—
41	−5.7	−23.8	+0.4	+1.6	−0.9	−3.6
42	−5.8	−24.3	±0.0	±0.0	−0.8	−3.2
53	−7.2	−30.1	+0.1	+0.4	−0.9	−3.6
54	−7.3	−30.5	+0.1	+0.4	−1.0	−4.0
59	−7.7	−32.2	+0.3	+1.2	−1.6	−6.4
60	−7.8	−32.6	−0.1	−0.4	−1.5	−6.0
70	−8.2	−35.6	−0.2	−0.8	−1.2	−4.8
71	−8.8	−36.8	−0.1	−0.4	−1.9	−7.5
73	−8.8	−36.8	±0.0	±0.0	−1.4	−5.6
76	−8.8	−36.8	−0.1	−0.4	−1.4	−5.6
77	−8.8	−36.8	+0.1	+0.4	−1.5	−6.0
78	−9.2	−38.5	+0.2	+0.8	−1.6	−6.4
81	−9.9	−41.4	+0.1	+0.4	—	—
84	—	—	—	—	−1.8	−7.1
89	−10.0	−41.8	+0.2	+0.8	−1.8	−7.1
91	−10.2	−42.7	+0.3	+1.2	−1.7	−6.8
98	−11.1	−46.4	+0.2	+0.8	−2.3	−9.1
109	−11.9	−49.8	+0.2	+0.8	−3.2	−12.7
110	−11.9	−49.8	+0.4	+1.6	−3.0	−11.9
111	−12.1	−50.6	+0.2	+0.8	−3.2	−12.7
112	−12.2	−51.0	+0.3	+1.2	−3.2	−12.7
nach Tagen	berechnete Volumenänderungen					
	ccm	%	ccm	%	ccm	%
119	−12.9	−53.9	+0.1	+0.4	−3.6	−14.3
120	−12.9	−53.9	+0.2	+0.8	−3.6	−14.3
Schluß-Analyse	ccm	%	—	—	—	—
H_3As	18.1	8.7	—	—	—	—
O_2	50.9	24.5	—	—	—	—
$H_2 + N_2$	139.1	66.8	—	—	—	—
Sa.:	208.1	100.0	—	—	—	—

Als Grundlage für die Beurteilung der Versuchsfehler bei den einzelnen Beobachtungen dienen wiederum die bei dem mit Luft gefüllten Rohr II erhaltenen Zahlen. Die größten Abweichungen betragen hier -0.2 und $+0.4$ ccm bzw. -0.8 und $+1.6\,\%$. Diese Differenzen sind wohl in erster Linie auf die Barometerablesungen zurückzuführen (siehe oben).



Kurvenbild 4.

Die Volumenabnahme des bestrahlten Gases (Rohr I) ist hier fast gleich von Anfang an größer als die des unbestrahlten Gases (Rohr III) und übertrifft diese gegen Schluß des Versuches um das drei- bis vierfache.

Da wir von dem zur Füllung der Versuchsgefäße benutzten Gasgemische noch eine größere Menge in einem Flaschengasometer über Kochsalzlösung im Dunkeln aufbewahrten, so haben wir von diesem von Zeit zu Zeit eine Analyse ausgeführt. Dabei erhielten wir folgende Werte:

Tabelle 5.

Zusammensetzung des Gasgemisches im Gasometer.

	am 7. II.	am 14. III.	am 29. V.	am 8. VI.
H_3As	10.8 %	9.5 %	9.2 %	9.3 %
O_2	25.7 %	25.2 %	24.7 %	24.7 %
$H_2 + N_2$	63.5 %	65.3 %	66.1 %	66.0 %

Den Inhalt von Rohr III selbst haben wir nicht untersucht, da wir diese Gasfüllung noch weiterhin zu einem Parallelversuch verwenden wollten. Man kann aber wohl annehmen, daß die Umsetzung in dem Rohre in ähnlicher Weise verlief wie die in dem Gasometer.

Die Schlußanalyse des bestrahlten Gasgemisches in Rohr I ist in Tabelle 4 aufgeführt. Der Übersichtlichkeit halber stellen wir dieselbe hier den Anfangswerten gegenüber:

Tabelle 6.

Anfangs- und Schlußanalyse des bestrahlten Gasgemisches.

	am 7. II.		am 8. VI.		Differenz
	%	ccm	%	ccm	ccm
H_3As	10.8	23.9	8.7	18.1	– 5.8
O_2	25.7	56.7	24.5	50.9	– 5.8
$H_2 + N_2$	63.5	140.4	66.8	139.1	– 1.3
Sa.:	100.0	221.0	100.0	208.1	– 12.9

Es ist also dasselbe Gasvolumen Arsenwasserstoff und Sauerstoff verschwunden. Würde bei der Umsetzung mit Sauerstoff lediglich der Wasserstoff des Arsenwasserstoffs oxydiert, so könnte das Volumenverhältnis gemäß der Gleichungen:

$$2H_3As + O_2 = 2H_2O + As_2H_2$$
$$4H_3As + 3O_2 = 6H_2O + 4As$$

entweder 2 : 1 oder höchstens 4 : 3 sein. Es geht also schon aus der Gasanalyse hervor, daß noch weiterer Sauerstoff zur Oxydation des Arsens verbraucht sein muß. Hiermit stimmt wiederum die Beobachtung überein, daß sich an den Wandungen des bestrahlten Versuchsrohres nur verhältnismäßig wenig Arsen abgeschieden hatte, während das Rohr III ziemlich stark gebräunt war. Außerdem konnten wir in der Sperrflüssigkeit von Rohr I ebenso wie in der ersten Versuchsreihe deutlich arsenige Säure nachweisen: Auf Einleiten von Schwefelwasserstoff färbte sich die als Absperrflüssigkeit benutzte Kochsalzlösung sofort gelb und auf Zusatz von Salzsäure schied sich das Schwefelarsen in gelben Flocken aus.

Schluß.

Das Gesamtergebnis der vier Versuchsreihen läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die Zersetzung von Arsenwasserstoff verläuft bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Sauerstoff, auch wenn dieser in großen Mengen vorhanden ist, lediglich in der Weise, daß unter Abscheidung von Arsen (bzw. Wasserstoffarsen) der Wasserstoff oxydiert wird. Nebenher kann auch noch der einfache Zerfall in seine Elemente stattfinden. Unter Wirkung der Radiumstrahlen (β und γ) wird die Umsetzung zwischen den beiden Gasen einerseits beschleunigt, andererseits aber auch

zum größten Teil in andere Bahnen gelenkt, indem nicht nur der Wasserstoff, sondern auch das Arsen gleichzeitig mit oxydiert wird. Es bildet sich dabei arsenige Säure gemäß der Gleichung:

$$2H_3As + 3O_2 = 2H_3AsO_3.$$

Eine sekundäre Oxydation etwa durch die Wirkung von Ozon, welches sich aus Sauerstoff unter dem Einfluß von α-Strahlen des Radiums bildet, kommt hier nicht in Betracht, da bei unserer Versuchsanordnung die α-Strablen bereits durch Glimmer- und Aluminiumscheiben zurückgehalten wurden. Man muß also annehmen, daß die β- und γ-Strahlen den Arsenwasserstoff bei der molekularen Umsetzung mit Sauerstoff unmittelbar beeinflussen.

Leipzig, Laboratorium f. angewandte Chemie der Universität und Berlin, Kgl. Institut f. Infektionskrankheiten „Robert Koch“.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1915.

Eine neue Methode zur qualitativen Trennung und Erkennung von Arsen, Antimon und Zinn.

Von Friedrich L. Hahn.

Beim Unterricht im analytischen Praktikum ist es mir aufgefallen, daß die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn nach der bisher üblichen Methode auch den gewandteren Praktikanten häufig mißlingt. Es läßt sich auch nicht leugnen, daß sie recht große Schwierigkeiten bietet. Die Elemente werden im Laufe der Analyse als Sulfide der höheren Oxydationsstufe abgeschieden (meist mit viel Schwefel vermengt) und aus diesem Gemisch entweder zunächst das Arsen mit Ammonkarbonat extrahiert und dann der Rückstand mit starker Salzsäure behandelt oder direkt Antimon und Zinn aus dem Gemenge mit Salzsäure herausgelöst. In beiden Fällen erhält man eine sehr stark salzsaure Lösung, da die Reaktion zwischen Antimon-(bzw. Zinn)sulfid und Salzsäure einerseits und Antimonchlorid und Schwefelwasserstoff andererseits umkehrbar ist und nur durch einen großen Überschuß an Salzsäure völlige Lösung erreicht werden kann. Übrigens wird auch der schon vorher vorhandene und der beim Lösen der höheren Sulfide gebildete Schwefel häufig so schlecht von der Salzsäure benetzt, daß die vollständige Extraktion sehr erschwert wird.

Aus der salzsauren Lösung sollen nun die Metalle durch Zink ausgefällt werden. Dazu muß die überschüssige Salzsäure größtenteils entfernt werden, weil sonst das Zinn nicht ausfällt und Antimon zum Teil als Antimonwasserstoff verflüchtigt wird. Dampft man aber zu weit ein, so können sich große Mengen Antimon als Trichlorid verflüchtigen.

Um diese Übelstände zu vermeiden, konnte man versuchen, die Metalle aus alkalischer Lösung durch Reduktionsmittel auszufällen. Es zeigte sich in der Tat, daß Stannat- und Stibiatlösungen durch verschiedene Reduktionsmittel, am besten Natriumhydrosulfit, reduziert werden konnten. Bei dem Versuch jedoch, aus Sulfosalzlösungen mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd direkt zu derartigen Lösungen zu gelangen, schied sich bei Gegenwart von Antimon ein

kristallinischer Niederschlag aus, der sich als Natriumpyrostibiat erwies. Die Bildung dieses Körpers bei analogen Reaktionen ist gelegentlich schon zur quantitativen Trennung vorgeschlagen worden, meist in ziemlich komplizierter Ausführungsform, dagegen in den mir zugänglichen Lehrbüchern der qualitativen Analyse nirgends zur Abscheidung von Antimon erwähnt, obwohl sie sich gerade hierfür durch ihre Einfachheit besonders eignet. Man verfährt dann bei der Analyse wie folgt.

Das in der üblichen Weise aus der Lösung in gelbem Schwefelammonium gefällte Gemisch von Sulfiden und Schwefel extrahiert man in der Kälte mit Natriumsulfidlösung (etwa 5 g Na_2S auf 100 ccm Lösung). Die Sulfide gehen sehr leicht in Lösung, während der Schwefel, der von der alkalischen Lösung gut benetzt wird, feinpulverig zurückbleibt. Man filtriert ab und versetzt mit Natronlauge im Überschuß. Von einer 10%igen Lauge ist etwa doppelt so viel erforderlich, als Natriumsulfid zum Lösen benötigt wurde. Dann fügt man Wasserstoffsuperoxyd hinzu, wobei häufig von selbst Erwärmung eintritt. Ist dies nicht der Fall, so erwärmt man bis zum Sieden. Die Sauerstoffentwicklung zeigt an, daß genug Wasserstoffsuperoxyd zugegen war.

Bei Anwesenheit von Antimon tritt nach kurzer Zeit Abscheidung von lebhaft glitzernden Kriställchen auf ($Na_2H_2Sb_2O_7$), die sich besonders beim Reiben der Gefäßwand an den Reibstellen festsetzen. Die Abscheidung wird schnell vollständig, wenn man der Flüssigkeit etwa $^1/_4$ ihres Volumens an Alkohol zusetzt. Man filtriert dann ab, vertreibt aus der Flüssigkeit den Alkohol und fügt ein Ammoniumsalz (am besten Nitrat) fest oder in konzentrierter Lösung hinzu. Dadurch wird Stannihydroxyd (Zinnsäure) ausgefällt. Durch Verkochen des Ammoniaks wird die Abscheidung vollständig. Aus der abfiltrierten, ammonsalzhaltigen Lösung wird das Arsen direkt als Ammoniummagnesiumarseniat gefällt. Die Niederschläge von Antimon und Arsen sind ohne weiteres durch ihre Kristallformen charakterisiert, so daß, wenn diese gut ausgeprägt sind, eine Identitätsreaktion überflüssig ist. Das Zinnhydroxyd wird in wenig Salzsäure gelöst, mit Zink reduziert und wie üblich mit Merkurichlorid geprüft.

Die Methode liefert auch bei Anfängern sichere Resultate und ist in der Hand des Geübteren von genügender Empfindlichkeit. Es ließen sich 1 mg Arsen, 1 mg Antimon und 2 mg Zinn in 1 g Kupfer oder Blei mit Sicherheit nachweisen.

Ist man sicher, daß in der Substanz kein Quecksilber vorhanden ist, so kann man auch den Schwefelwasserstoffniederschlag direkt mit Natriumsulfidlösung extrahieren, man braucht dann bei der Oxydation mehr Natronlauge und mehr Wasserstoffsuperoxyd, weil der im überschüssigen Polysulfid enthaltene Schwefel mit zu Sulfat oxydiert werden muß, die Reaktion verläuft dann auch meist sehr stürmisch unter starker Wärmeentwicklung. Außerdem kann man statt Wasserstoffsuperoxyd Natriumsuperoxyd verwenden und dann entsprechend weniger Natronlauge nehmen.

Frankfurt a. M., Chem. Laboratorium der Universität. Physikalischer Verein.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1915.

Neubestimmung des Atomgewichtes von Praseodym.

Die Analyse vom Praseodymchlorid.

Von Gregory Paul Baxter und Olus Jesse Stewart.[1]

Mit 2 Figuren im Text.

Einleitung.

Vor wenigen Jahren wurde in diesem Laboratorium das Atomgewicht von Neodym durch Analyse des wasserfreien Chlorides bestimmt.[2] Da man sowohl bei der Herstellung von reinem Material, wie auch mit den benutzten analytischen Methoden erhebliche Erfolge erzielen konnte, so sollte auch das Zwillingselement Praseodym in der gleichen Weise untersucht werden; denn aus den Ergebnissen früherer Bestimmungen an diesem Element erkennt man leicht, daß der Wert seines Atomgewichtes noch keineswegs mit Sicherheit bekannt ist.

Nachdem Auer von Welsbach[3] zuerst das alte Didym gespalten hatte, bestimmte er die Atomgewichte der Komponenten nach dem Verfahren von Bunsen durch Umwandlung des Oxydes in Sulfat. Augenscheinlich wurden die Ergebnisse bei der Veröffentlichung verwechselt, wie Brauner zuerst vermutet hat, denn der niedrigere Wert 140.8 wurde dem Neodym zugeschrieben.

Brauner[4] setzte im Jahre 1898 die Reinigung des Materiales fort. Er ging von einem von Shapleigh durch Kristallisation der Ammoniumdoppelnitrate gereinigten Material aus und kristallisierte dies so lange um, bis das Neodym völlig entfernt war; dann beseitigte er eine Spur von Lanthan durch Schmelzen

---

[1] Aus *Proc. Amer. Acad.* **50** (1915), 171 ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

[2] *Proc. Amer. Acad.* **46** (1911), 213; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **33**, 1; *Z. anorg. Chem.* **70**, 1.

[3] Sitzungsber. d. Akad. Wiss. Wien **92** (1885), 317.

[4] *Proc. Chem. Soc.* (1898), 70.

mit Kaliumnitrat, Extraktion des Praseodymoxydes mit Ammoniumnitrat und Fraktionierung mit Ammoniak und Oxalsäure. Durch Analysen des Oxalates und Synthesen des Sulfates erhielt er 13 Resultate zwischen 140.84 und 141.19 mit einem Mittelwert von 140.95.

In demselben Jahre reinigte JONES[1] ein Ammoniumdoppelnitrat der Welsbach Light Company durch Kristallisation, bis der Neodymgehalt etwa 0.06% betrug, nach Bestimmungen durch Vergleich mit Neodymlösungen bekannter Konzentration. Das Cer wurde entfernt mit Hilfe der basischen Nitrate, und Spuren von Lanthan durch weitere Kristallisation der Ammoniumdoppelnitrate. Spektroskopisch konnte nur eine Spur von Lanthan, aber kein Cer aufgefunden werden. Das Oxalat wurde in Oxyd durch Glühen in Luft und in Wasserstoff übergeführt und nach der Wägung wurde das Oxyd in Sulfat verwandelt. Zwölf Bestimmungen zwischen 140.38 und 140.54 gaben einen Mittelwert von 140.46.

Auch SCHÉELE[2] reinigte sein Material zuerst durch Kristallisation des Ammoniumdoppelnitrates, sodann durch Ausziehen des schwarzen Oxydes mit Ammoniumnitrat und schließlich durch Fällung des Oxalates. In einer Endreihe der Bestimmungen wurde das Oxalat im Wasserstoffstrom in Oxyd und das Oxyd wiederum in Sulfat verwandelt. Aus dem Verhältnis des Oxydes zum Sulfat ergaben sich 5 Werte zwischen 140.48 und 140.61.

Im Jahre 1901 bestätigte BRAUNER[3] seine frühere Untersuchung nach 4 verschiedenen Methoden, indem er ein in ähnlicher Weise gereinigtes Material verwendete. Durch Glühen gewogener Mengen von Sulfat-8-Hydrat zu schwarzem Oxyd, unter Berücksichtigung der jodometrisch bestimmten Oxydationswirkung des Oxydes, erhielt er für das Verhältnis $Pr_2O_3 : Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ die beiden Zahlen 141.13 und 141.04. Sodann wurden gewogene Mengen des sorgfältig entwässerten Sulfates in derselben Weise in Oxyd verwandelt, wobei die Werte 140.96 und 140.94 erhalten wurden. Lufttrockenes Oxalat wurde gewogen und geglüht und hierauf das Oxydationsvermögen des Oxydes bestimmt. Andere gewogene Mengen des Oxalates wurden mit Permanganat oxydiert. Das Verhältnis $Pr_2O_3 : 3C_2O_3$ gab den mittleren Wert 140.98. Schließlich wurden

---

[1] *Amer. Chem. Journ.* **20** (1898), 345.

[2] *Z. anorg. Chem.* **17** (1898), 310.

[3] *Proc. Chem. Soc.* (1901), 65. — ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. **3 I** (1906), 263.

gewogene Mengen des Oxalates, deren Gehalt an Praseodym wie oben bestimmt war, zu schwarzem Oxyd verglüht und dieses in Wasserstoff in das gewöhnliche Oxyd verwandelt. Durch Auflösen in Salpetersäure und Eindampfen mit Schwefelsäure wurde das Oxyd dann in Sulfat übergeführt. Ein Überschuß an Säure, den das Salz zurückhielt, wurde durch Titration ermittelt. Bei 8 Versuchen lieferte das Verhältnis $Pr_2O_3 : Pr_2(SO_4)_3$ einen Mittelwert von 140.96. Das Mittel der 4 verschiedenen Verfahren ist 140.97, was im wesentlichen mit dem Ergebnis von Brauners früheren Untersuchungen übereinstimmt.

Weiterhin veröffentlichte Auer von Welsbach[1] die Ergebnisse von 3 Bestimmungen nach dem Verfahren von Bunsen, jedoch ohne Einzelheiten. Die Zahlen sind 140.64, 140.50, 140.56, im Mittel 140.57.

Feit und Przibylla[2] reinigten Praseodymmaterial von Neodym durch Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate und befreiten es von Lanthan durch Kristallisation der Nitrate aus salpetersaurer Lösung. Das durch Glühen der Oxalate hergestellte höhere Oxyd wurde in normaler Schwefelsäure gelöst und der entwickelte Sauerstoff sowie der Überschuß an Schwefelsäure bestimmt. Der freigemachte Sauerstoff wurde vom Gewicht des schwarzen Oxydes abgezogen, bevor man das Atomgewicht aus dem Verhältnis des Oxydes zur verbrauchten Schwefelsäure berechnete. Der mittlere Wert bei 3 Versuchen war 140.54.

Man sieht demnach, daß die Untersuchungen von Jones, Schéele, von Welsbach und Feit und Przibylla für das Atomgewicht von Praseodym einen Wert zwischen 140.5 und 140.6 liefern, während Brauner, der mit gleicher oder größerer Sorgfalt arbeitete, und ein Material von unbezweifelter Reinheit benutzte, einen Wert von wenigstens 140.9 erhielt. Die internationale Kommission für Atomgewichte hat die niedrigere Zahl gewählt und empfiehlt den Wert 140.6.

Die verschiedenen Schwierigkeiten, denen man bei der Ausführung der bei früheren Bestimmungen benutzten Methoden begegnet, sind vielfach besprochen worden, und eine Übersicht über die Sachlage findet sich in der Arbeit von Baxter und Chapin über das Atomgewicht von Neodym.[3] Zu den dort erwähnten Gefahren kommt

---

[1] Sitzungsber. d. Akad. Wiss. Wien **112** (1903), 1037.

[2] *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 258.

[3] l. c.

noch bei den Methoden, die Praseodymoxyd benutzen, eine weitere Fehlerquelle hinzu, die aus der Neigung des Stoffes zur Bildung höherer Oxyde von etwas unsicherer Zusammensetzung stammt. Während das Glühen im Wasserstoffstrom Reduktion zum Sesquioxyd verursacht, ist es nicht leicht, Sicherheit darüber zu gewinnen, daß in dem niedrigen Oxyd nicht etwas von dem höheren Oxyd enthalten ist. Andererseits hat die Analyse des wasserfreien Chlorides sich beim Neodym so gut bewährt, daß es der Mühe wert schien, dasselbe Verfahren auf Praseodym anzuwenden. Die Ergebnisse entsprechen im weiten Maße unseren Erwartungen.

Die Reinigung des Praseodymmateriales.

Durch die große Freundlichkeit von Dr. H. S. Miner von der Welsbach Light Co., Gloucester City, N. J., gelang es uns, als Ausgangsmaterial etwa 10 kg vom Praseodym-Ammoniumnitrat mit etwa 50% der entsprechenden Salze von Lanthan und Cer und einer kleinen Menge von Neodym zu erhalten. Da eine der wirksamsten und am schnellsten durchzuführenden Methoden zur Befreiung des Praseodyms von den nahe verwandten Elementen Lanthan, Cer, Neodym und Samarium die fraktionierte Kristallisation der erwähnten Salze ist, so wurde dies Reinigungsverfahren gewählt. Nach Auer von Welsbach[1] scheiden sich die Basen in der folgenden Reihenfolge aus: Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Terbium und Yttriumerden. Man kristallisierte das Salz in der üblichen Weise, d. h. man ließ eine konzentrierte heiße Lösung, die eine geringe Menge Salpetersäure enthielt, abkühlen und dabei das überschüssige Salz auskristallisieren, sodann ließ man sie 24 Stunden stehen, damit Gleichgewicht zwischen Kristallen und Flüssigkeit eintreten konnte. Die Trennung der Kristalle wurde nicht durch Trocknung in der Zentrifuge beendet, weil die dadurch bedingte Arbeit und der Zeitaufwand sich nicht durch vergrößerte Geschwindigkeit der Reinigung bezahlt machten. Die Einzelheiten der Kristallisation sind aus den Zeichnungen auf Seite 167 u. 177 zu entnehmen. Bei jeder Kristallisationsreihe bezeichnet die niedrigere Zahl immer die weniger lösliche Fraktion. Eine Linie, welche nicht eine Endfraktion mit einer Fraktion der folgenden Reihe verbindet, bedeutet, daß die betreffende Fraktion beseitigt wurde. Diese Kristallisation

[1] Sitzungsber. d. Akad. Wiss. Wien **112** (1903), 1043.

wurde begonnen von Herrn W. H. Whitcomb, fortgesetzt von Herren B. W. Grimes und C. C. Wallace und schließlich beendet von Herrn Stewart.

Schon bei dem ersten Teil der Kristallisation zeigte es sich, daß das ursprüngliche Material zum großen Teil aus Lanthansalz bestand, indem die am wenigsten löslichen Fraktionen schnell fast völlig farblos wurden. Gleichzeitig wurden die Neodymabsorptionsbanden, die im ursprünglichen Material deutlich sichtbar waren, in den letzten Mutterlaugen erheblich verstärkt. Von Fraktion 63 verdampfte man diese Mutterlauge auf etwa 20 ccm und prüfte ihr Absorptionsspektrum mit dem Auge in einem Wellenlängen-Spektroskop von Hilger. Es konnten nur Absorptionsbanden vom Praseodym und Neodym aufgefunden werden. Andeutungen der Banden von Samarium waren nicht zu erkennen, auch die Photographie des ultravioletten Absorptionsspektrums mit einem Quarzspektrographen nach Féry ließ keine Spur von Samarium erkennen, denn die Bande λ 401 fehlte vollständig. Beim Fortschreiten der Kristallisationen wurden gelegentlich ziemlich große Fraktionen beseitigt, und zwar hauptsächlich Lanthan und Cer von den weniger löslichen Teilen jeder Reihe, während auf dem löslicheren Ende nur viel kleinere Fraktionen, die zum Teil aus Neodym bestanden, beseitigt wurden, bis 174 Kristallisationsreihen ausgeführt waren. Aus der Zeichnung ist zu sehen, daß die Zahl der Fraktionen vom Beginn an schnell wuchs, bis sie eine ziemlich konstante Zahl zwischen 20 und 25 erreichte. In der Reihe 174 zeigte eine spektroskopische Prüfung der löslicheren Fraktionen, daß die Fraktion 3478 eine sehr kleine Menge Neodym enthielt, da das Absorptionsband bei 520 sehr schwach sichtbar war. Wir schätzten den Gehalt an Neodym in dieser Fraktion auf höchstens 0.05 %. In Fraktion 3476 konnte dasselbe Absorptionsband des Neodyms kaum mehr aufgefunden werden. Bei diesem Punkt wurde Fraktion 3474 zur Analyse entfernt, da sie wahrscheinlich ebenso rein wie irgendein anderer Teil von Reihe 174 war. Die Fraktionen 3475 bis 3480 wurden beseitigt. Die fraktionierte Kristallisation wurde dann mit den verbleibenden Teilen in ähnlicher Weise fortgesetzt, jedoch so, daß zwar die äußersten Kristallfraktionen gelegentlich beseitigt wurden, um Cer und Lanthan zu entfernen, daß jedoch von den löslicheren Teilen nichts fortgenommen wurde. Als die letzte Fraktion an diesem Ende sehr klein wurde, setzte man sie bei Seite, um sie einer folgenden ähnlichen Fraktion zuzufügen, und fuhr dann in der Fraktionierung fort.

Nach 41 weiteren Kristallisationsreihen wurde die Arbeit unterbrochen, weil eine sehr sorgfältige spektroskopische Prüfung der

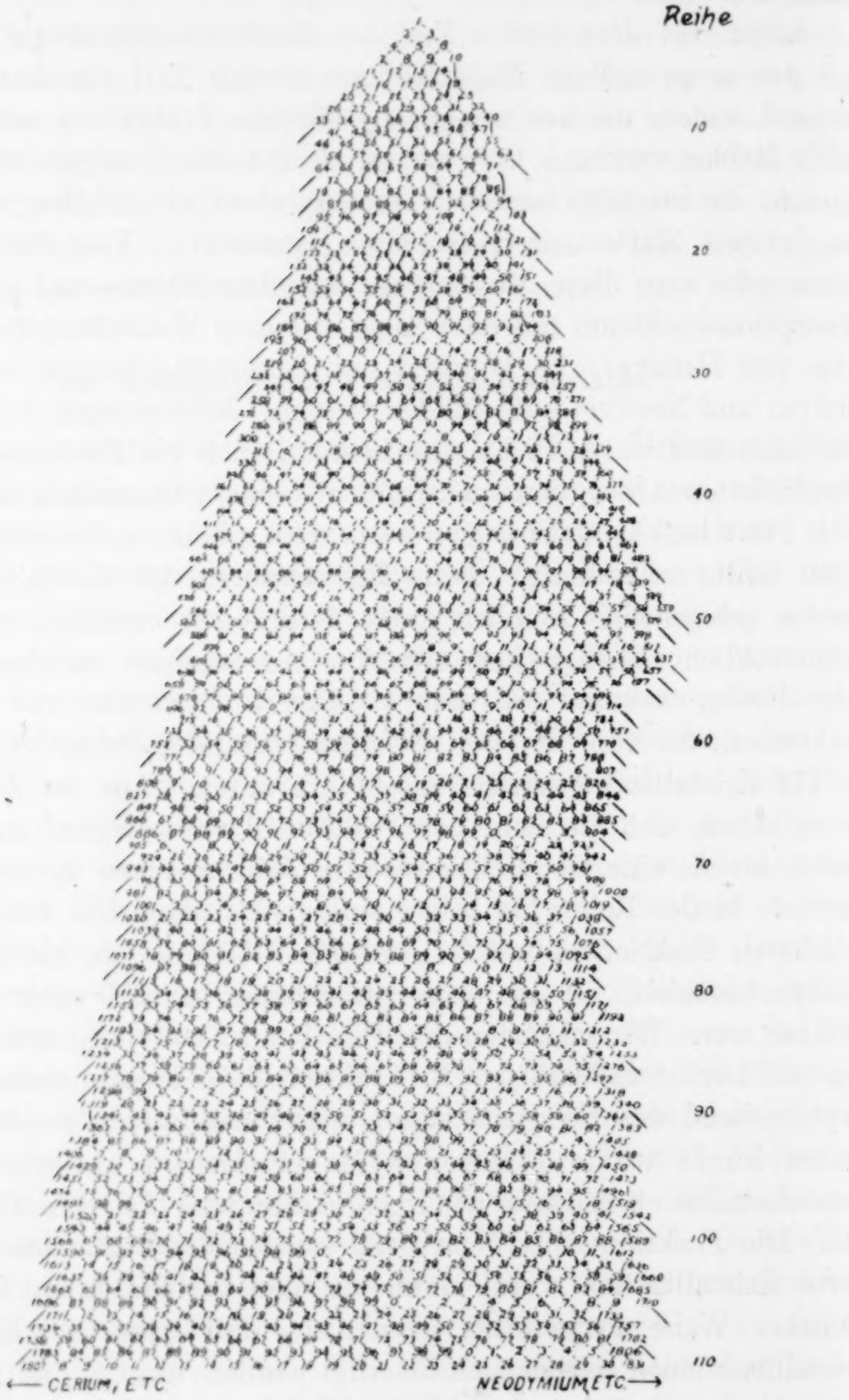


Fig. 1.

letzten Mutterlauge — Fraktion 4383 — in gesättigter Lösung mit einer Schicht von 10 cm — keine Andeutung des Neodym-Absorp-

tionsbandes λ 520 ergab. Es wurde dann die quantitative Untersuchung der ausgewählten Fraktionen vorgenommen. Man benutzte

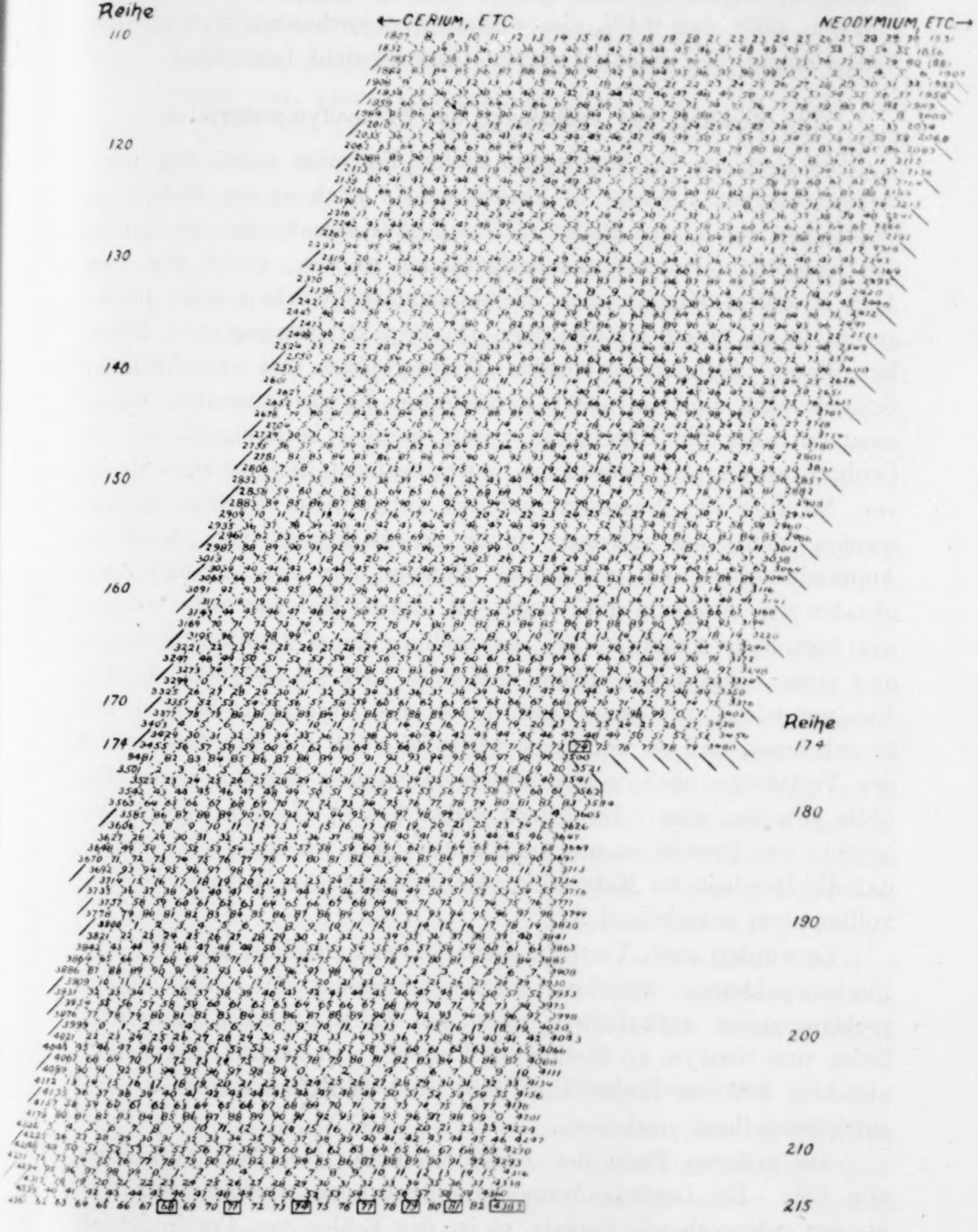


Fig. 2.

dazu 3474, 4383, 4381, 4379, 4377, 4374, 4371 und 4368. Da die weniger löslichen Teile, die über 4368 hinauslagen, vermutlich Cer enthielten, wurden sie beseitigt. In der Tat zeigte die Analyse der Fraktion 4368, daß 0.4% dieses Elementes vorhanden waren; diese Menge macht sich jedoch kaum im Atomgewicht bemerkbar.

Die Reinheit der Fraktionen des Praseodymmateriales.

Die Reinheit der Fraktionen in der Endreihe wurde folgendermaßen bestimmt: Weder in Fraktion 3474 noch in den löslicheren Fraktionen der letzten Reihe 4383 und 4381 konnte eine Andeutung der Neodymabsorptionslinien aufgefunden werden, weder mit dem Auge in einem HILGERschen Wellenlängenspektroskop, noch photographisch mit einem HILGERschen Quarzspektrographen nach FÉRY. Mit diesem Instrument wurden Photographien bei verschiedenen Schichtdicken und mit sehr veränderten Expositionszeiten aufgenommen, aber die Ergebnisse waren weniger befriedigend als die Beobachtungen mit dem Auge. Um festzustellen, welche Menge von Neodym im Praseodymmaterial aufgefunden werden konnte, wurden gemessene Mengen einer Normallösung von Neodym-Ammoniumnitrat zu gewogenen Mengen des Ammoniumdoppelnitrates von Fraktion 4367 zugesetzt, die so frei war von Neodym wie irgendeine andere. Bei Anwendung konzentrierter Lösungen und einer Schicht von 10 cm erwies es sich als möglich, 0.05% Neodym leicht mit dem Auge durch das Absorptionsband λ 520 zu erkennen, und es war augenscheinlich, daß die Empfindlichkeit des Verfahrens noch weiter gesteigert werden konnte, wenn dies nötig gewesen wäre. Da jedoch selbst 0.05% Neodym das Atomgewicht von Praseodym nur um 0.002 steigern würden, so ist es klar, daß die Reinheit des Materiales, soweit Neodym in Betracht kommt, vollkommen ausreichend ist.

Es wurden auch Versuche gemacht, das Neodym mit Hilfe des Funkenspektrums zwischen Kupferelektroden mit dem Quarzspektrographen aufzufinden; aber das Fehlen starker Emissionslinien vom Neodym an Stellen des Praseodymspektrums, die verhältnismäßig frei von Linien sind, läßt dies Verfahren durchaus nicht zufriedenstellend erscheinen.

Am anderen Ende der Reihe versuchte man die Auffindung von Cer. Da Lanthan-Ammoniumnitrat noch weniger löslich ist als das entsprechende Cersalz, so ist das Fehlen von Cer im Praseodymmaterial auch ein ausreichender Beweis für das Fehlen von

Lanthan. Im Funkenspektrum des Cers findet sich glücklicherweise eine starke Linie von der Wellenlänge 306 an einer Stelle des Praseodymspektrums, der verhältnismäßig frei von Linien ist. Als man das Funkenspektrum zwischen Kupferelektroden bei einem ursprünglich cerfreien Praseodymmaterial (4380), das mit bekannten Mengen Cer versetzt war, photographierte, fand man, daß die Grenze der Auffindbarkeit von Cer auf diesem Wege zwischen 0.5 und 1.0% lag. Wenn man die Atomgewichte von Cer und Praseodym zu 140.3 und 140.9 annimmt, so würde 1% Cer — in dreiwertiger Form — das Atomgewicht von Praseodym um 0.006 Einheiten erniedrigen. Ein solcher Unterschied ist nur schwierig mit dem Verfahren aufzufinden, das wir für die Bestimmung des Atomgewichts von Praseodym benutzen. Beim Photographieren der Funkenspektren der letzten Fraktionen 4361, 4364 und 4368 (die unreinsten der analysierten Produkte) fand man durch Vergleich, daß die erste Fraktion dieser drei reich an Cer war, während die zweite Fraktion viel weniger enthielt und Fraktion 4368 in keinem Fall mehr als 1% enthalten konnte.

Wegen der Unsicherheit, die Mengen der Verunreinigung aus der Intensität der Spektrallinien zu bestimmen, wurden die Fraktionen 4365, 4368 und 4371 weiterhin folgendermaßen auf Cer geprüft: Man fällte die Lösung mit einem Überschuß von Natriumhydroxyd und wusch die gefällten Hydroxyde mehrfach aus; sodann leitete man sorgfältig gewaschenes Chlor in die Lösung ein, um das Praseodymhydroxyd in Lösung zu bringen. Das zurückbleibende Cerhydroxyd wurde gelöst und das Verfahren wiederholt. Der zweite Rückstand wurde auf Filtrierpapier gesammelt, gewaschen und geglüht. Dann fällte man das gelöste Praseodym als Oxalat, verglühte dies zu Oxyd und wog es. Man fand auf diese Weise, daß Fraktion 4365 2.5%, Fraktion 4368 0.4% und Fraktion 4371 0.1% Cer enthielten. Abgesehen von den kleinen und unwesentlichen Gehalten an Cer in den Fraktionen 4368 und 4371, die analysiert wurden, ist der schnelle Abfall des Prozentgehaltes an Cer bemerkenswert.

Das Absorptionsspektrum von Praseodymchlorid.

Das Absorptionsspektrum des Praseodymchlorides aus Fraktion 4181 wurde in der Gegend des sichtbaren Spektrums mit Hilfe eines Hilgerschen Wellenlängenspektroskopes, das mit einem besonders dichten Prisma und achromatischen Linsen versehen war, gemessen. Die Genauigkeit der Messung mit diesem Spektroskop war nicht

weit von 0.1 $\mu\mu$, selbst für die größeren Wellenlängen. Von den 4 breiten Absorptionsbanden, die in konzentrierten Lösungen auftreten, löst sich nur die im Gelben sichtbare in zwei schmälere Banden auf, wenn die Verdünnung wächst. Die Wellenlängen der Mitte einer jeden Bande, bei der geringsten Konzentration, bei der sie deutlich zu sehen war, sind unten angeführt, und gleichzeitig sind auch die Beobachtungen einiger anderer Forscher[1] mitgeteilt. Man fand, daß Praseodymnitrat ein ganz ähnliches Absorptionsspektrum liefert.

Baxter u. Stewart (1914)	Aufrecht (1904)	Auer (1903)	Böhm (1902)
597	595.5	596	
587	590.1	592—587	589.6
481.5	482.0	482—481	481.2
469	468.9	470.6—466.2	469.0
443.5	444.0	447.8—440.3	444.0

Es wurden auch Photographien des Absorptionsspektrums mit einem Quarzspektrographen nach Féry aufgenommen. Wenn als Beleuchtungsquelle ein Elektrolytglühkörper benutzt wurde, konnten keine Absorptionsbanden außerhalb des sichtbaren Gebietes bei irgendwelcher Explosionsdauer und irgendwelcher Konzentration der Lösung gefunden werden. Als man den Funken von Nichrondraht benutzte, zeigte es sich jedoch, daß das Licht völlig von λ 280 bis λ 270 an, je nach der Konzentration der Lösung, ausgelöscht wird, und daß die Lösung bis zur äußersten Grenze des Spektrogrammes, etwa λ 210, undurchsichtig ist. In diesem Spektrogramm waren bei gewissen Konzentrationen sehr schwache Minima der Absorption in der Mitte aller drei Banden im Blauen zu bemerken. Diese Minima ließen sich über ein beträchtliches Konzentrationsgebiet in allen drei Fällen verfolgen, aber die besonderen Konzentrationen, bei denen sie am meisten ausgesprochen waren, erwiesen sich als verschieden für die drei Banden. Es wurden Messungen über die Lage dieser Minima mit einem Komparator und dem Cadmium-Funkenspektrum als Normale ausgeführt; es zeigte sich, daß die Minima zusammenfallen mit den Mitten der Absorptionsbanden, die man bei den verdünntesten Lösungen sowohl mit dem Auge wie in den Spektrogrammen beobachtet.

Die ultravioletten Absorptionsbanden bei 354 und 353, die

[1] Kayser, Handb. d. Spektroskopie **3**, 440.

Forsling[1] erwähnt, sowie die Bande bei 346, die Exner[2] anführt, entsprechen starken Absorptionsbanden von Neodym. Da wir nicht die geringste Spur dieser Banden im Spektrogramm finden konnten, ist es wahrscheinlich, daß sie hervorgerufen sind durch eine Verunreinigung mit Neodym.

Die Darstellung von Praseodymchlorid.

Jede Fraktion des untersuchten Doppelnitrates wurde folgendermaßen in Chlorid verwandelt: Man löste das Salz und filtrierte die auf 2 l verdünnte Lösung; fügte dann eine beträchtliche Menge Salpetersäure zu, erhitzte die Flüssigkeit zum Sieden und fällte Praseodymoxalat durch einen Überschuß von Oxalsäure. Nach sorgfältigem Auswaschen des Niederschlages durch Dekantieren sammelte man ihn auf Filtrierpapier in einem großen Goochtiegel aus Porzellan und trocknete ihn in einem elektrischen Ofen bei 105°. Um das Oxalat in Oxyd zu verwandeln, erhitzte man es in einem Platinschiffchen in einer elektrisch geheizten Porzellanmuffel. Man trug dafür Sorge, die Temperatur nicht so hoch zu steigern, daß Platin aus dem Schiff in das Oxyd verdampfen konnte.[3] Das schwarze Oxyd löste man in einer Quarzschale in einem großen Überschuß von Salpetersäure, die durch einen Quarzkühler destilliert worden war, und das Oxalat fällte man sodann abermals aus verdünnter Lösung durch Zusatz einer Lösung von zweimal umkristallisiertem Ammoniumoxalat. Nach sorgfältigem Waschen sammelte man das Oxalat, trocknete es und glühte wie vorher. Das Chlorid wurde dann hergestellt durch Auflösen des Oxydes in Chlorwasserstoffsäure, die durch Quarz destilliert war, in einer Quarzschale. Das freie Chlor vertrieb man durch Erhitzen auf einem elektrischen Ofen, und das Salz kristallisierte man drei- bis viermal aus konzentrierter Lösung, indem man es bei 0° mit Salzsäuregas „aussalzte". Das Chlorwasserstoffgas wurde hergestellt durch Kochen der rauchenden Säure; man leitete es in die Lösung durch ein Quarzrohr. Die Kristalle wurden jedesmal in der Zentrifuge getrocknet, und in Goochtiegeln aus Platin[4] abgespült. Man bewahrte das Produkt im Quarz in einem Vakuumexsikkator über geschmolzenem Kaliumhydroxyd auf.

---

[1] Kayser, l. c.

[2] Ebenda.

[3] Siehe Baxter, Chapin, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **33** (1911), 16.

[4] Baxter, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 286.

Die Reinigung des Silbers und der Reagenzien.

Der größere Teil des für diese Untersuchung benutzten Silbers wurde von Herrn W. H. Whitcomb für eine Untersuchung über das Atomgewicht von Neodym hergestellt, die in Kürze veröffentlicht werden soll. An dem häufig in den Mitteilungen aus dem Harvard-Laboratorium beschriebenen Reinigungsverfahren wurden keine Änderungen angebracht. Diese Verfahren sind in Kürze folgende: Rohes Silber wurde in Salpetersäure gelöst und das Chlorid mit einem großen Überschuß von Chlorwasserstoffsäure gefällt. Nach dem Auswaschen löste man den Niederschlag in Ammoniak und fällte ihn wieder durch Salpetersäure. Dann reduzierte man das Silberchlorid mit Natriumhydroxyd und Zucker und schmolz das Metall auf Holzkohle mit der Gebläselampe. Die metallischen Knöpfe reinigte man durch Scheuern und Ätzen, löste sie in destillierter Salpetersäure und fällte das Metall mit Ammoniumformiat, das aus destilliertem Ammoniak und Ameisensäure hergestellt war. Nach sorgfältigem Waschen schmolz man das Produkt wieder auf reinstem Kalk vor dem Gebläse. Es folgte dann eine Abscheidung des Metalles durch Elektrolyse, wobei das vorher gewonnene Silbernitrat als Elektrolyt und eine Lösungsanode aus dem reinen Silber benutzt wurden; die elektrolytisch hergestellten Kristalle schmolz man in elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff auf einem Schiff aus reinem Kalk. Anhängenden Kalk entfernte man durch Behandlung mit Salpetersäure und dann wusch man die Knöpfe mit Wasser und Ammoniak, trocknete sie und erhitzte sie auf etwa 500° im Vakuum. Man bewahrte das Silber über Kaliumhydroxyd in einem Exsikkator auf. Bei einigen der späteren Analysen war das benutzte Silber genau in der beschriebenen Weise von Herrn F. L. Grover für seine Untersuchung über das Atomgewicht von Blei oder von Herrn Dr. H. C. Chapin für die Untersuchung über Neodym dargestellt worden.

Bei den Analysen 1 und 2 benutzte man Silbernitrat, das durch wiederholte Kristallisationen von Chlorid befreit worden war. Dies Material war von Herrn Dr. Grinnell Jones für die Bestimmung des Atomgewichtes von Phosphor[1] hergestellt worden.

Bei der Darstellung der Reagenzien benutzte man die Vorsichtsmaßregeln, die im allgemeinen bei genauen Untersuchungen eingehalten werden. Das gewöhnliche destillierte Wasser des Laboratoriums wurde zweimal frisch destilliert, einmal aus alkalischer

[1] *Proc. Amer. Acad.* **45** (1909), 137; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31**, 298.

Permanganatlösung und einmal ohne Zusatz durch Zinnkühler. Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure destillierte man durch Quarzkühler; bei jener beseitigte man Vorlauf und Nachlauf, bei dieser führte man zwei Destillationen aus und beseitigte das erste Drittel bei jeder Destillation. Salpetersäure, die in dieser Weise destilliert ist, enthält nur noch ganz geringe Spuren von Chlor, wenn die ursprüngliche Säure von diesem Element fast frei ist. Man benutzte Geräte aus Quarz oder Platin überall, wo durch Glas störende Verunreinigungen hätten eingeführt werden können; elektrische Heizvorrichtungen kamen zur Anwendung, wo die Verbrennungsprodukte von Leuchtgas vermieden werden sollten. Bei der Kristallisation fester Stoffe benutzte man stets die Trocknung in der Zentrifuge, um die mechanische Trennung der Mutterlauge von den Kristallen zu verbessern; dies fand jedoch nicht statt bei der fraktionierten Kristallisation des Praseodymmateriales, weil es an dieser Stelle nur von geringem Nutzen gewesen wäre.

Die Trocknung von Praseodymchlorid.

Die Trocknung des Chlorides für die Analyse wurde ausgeführt nach den Vorschlägen von MATIGNON[1] und genau in derselben Weise, wie BAXTER und CHAPIN beim Neodymchlorid gearbeitet haben; nur erhielt man das Praseodymchlorid durch Schmelzen wasserfrei, während man das Neodymsalz nicht geschmolzen hatte, so daß es eine Spur Wasser zurückhielt, die später bestimmt werden mußte. Indem man die Erfahrungen bei früheren Versuchen mit Neodymchlorid berücksichtigte, daß die Entwässerung des Salzes vor dem eigentlichen Schmelzen so vollständig wie möglich erfolgen muß, um die Bildung basischer Salze zu verhindern, ließ man das Chlorid sein Kristallwasser verlieren, indem man es in einem Strom von trockenem Stickstoff und Chlorwasserstoff bei allmählich steigender Temperatur erhitzte. RICHARDS[2] hat gezeigt, daß ein wasserhaltiges Salz viel wirksamer in dieser Weise von Feuchtigkeit befreit werden kann, als wenn man es nur schmilzt. Wir fanden die Umwandlungstemperatur des 7-Hydrates[3] zu 111°; wenn aber das Salz in einem Strom von Chlorwasserstoffgas erhitzt wird, so liegt der Schmelz-

---

[1] *Compt. rend.* **134** (1902), 427.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 194.
[3] MATIGNON (l. c.) fand 105°.

punkt etwas niedriger. Deswegen hielt man die Temperatur unterhalb 100°, bis eine sehr beträchtliche Menge des Wassers ausgetrieben war. Man steigerte dann die Temperatur auf etwa 165°, wo nach MATIGNON[1] die letzten Mole des Kristallwassers zu verdampfen beginnen, und wenn das Salz im wesentlichen wasserfrei war, erhitzte man es allmählich auf 350°. Während des letzten Teiles der Erhitzung wurde nur Chlorwasserstoffgas durch das Rohr geleitet. Der Aluminiumblockofen[2], welcher bis dahin zum Erhitzen des Salzes gedient hatte, wurde nun durch ein elektrisch zu heizendes Rohr ersetzt, worauf man das Salz zuerst einige Minuten auf dunkle Rotglut und dann schnell bis zu seinem Schmelzpunkte erhitzte, der nach MATIGNON[3] bei 818° liegt. Man brachte das Platinschiff mit dem Salz in das Quarzrohr, das zu dem Füllapparate[4] gehörte; dieser enthielt das Wägeglas mit seinem Stopfen, in dem das Schiff ursprünglich gewogen worden war; dann verband man den Füllapparat mit den Apparaten für die Erzeugung von reinem trockenen Chlorwasserstoffgas, Stickstoff und Luft. Das Chlorwasserstoffgas stellte man her durch Zusatz chemisch reiner konzentrierter Schwefelsäure zu chemisch reiner rauchender Salzsäure und trocknete es durch 5 Türme, die mit Perlen beschickt waren, auf denen sich konzentrierte Schwefelsäure befand; diese war vorher beinahe bis zum Siedepunkt erhitzt worden. Stickstoff bereitete man nach WANKLYNS Verfahren durch Sättigung von Luft mit Ammoniak und Leiten des Gemisches über erhitzte Kupfergaze. Man entfernte das überschüssige Ammoniak durch verdünnte Schwefelsäure und reinigte und trocknete den Stickstoff weiterhin in Türmen, die Silbernitratlösung auf Perlen, geschmolzenes Kaliumhydroxyd, konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd enthielten. Stickstoff, der auf diese Weise hergestellt ist, enthält stets eine kleine Menge Wasserstoff[5] infolge des katalytischen Zerfalls von überschüssigem Ammoniak im Kupferrohr; aber dies Gas kann im vorliegenden Falle keinen Schaden anrichten. Die Luft wurde gereinigt und getrocknet durch dieselben Reagenzien, die man bei der Reinigung von Stickstoff benutzte. Der Apparat bestand völlig aus Glas, entweder mit eingeschliffenen oder mit angeschmolzenen Verbindungen,

---

[1] l. c.

[2] *Proc. Amer. Acad.* **44** (1909), 184; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31**, 206.

[3] *Compt. rend.* **140** (1905), 1340.

[4] RICHARDS, PARKER: *Proc. Amer. Acad.* **32** (1896), 59.

[5] Dr. R. C. WELLS hat dies zuerst nachgewiesen.

außer beim Anfang des Luft- und Stickstoffapparates. Mit Hilfe eines Hahnes konnte eines der drei Gase nach Belieben in den Füllapparat eingeleitet werden. Dieser Apparat ist identisch mit dem von BAXTER und HARTMANN[1] zur Trocknung von Cadmiumchlorid und von BAXTER und GROVER[2] für die Trocknung von Bleichlorid benutzten Apparat. Nach dem Schmelzen von Praseodymchlorid wurde das Chlorwasserstoffgas durch Stickstoff verdrängt und dieser wieder durch Luft. Dann führte man das Schiff und seinen Inhalt in das Wägefläschchen über, das man im Exsikkator in der Nähe der Wage einige Stunden vor der Wägung stehen ließ.

Eine Lösung von Praseodymchlorid, das in dieser Weise geschmolzen ist, enthält bisweilen eine kleine Menge unlöslicher glänzender Teilchen, die praktisch unsichtbar bleiben, wenn man die Flüssigkeit nicht im starken Licht in einem Gefäß untersucht, dessen Krümmung ihre scheinbare Größe vermehrt. Eine ähnliche Schwierigkeit fanden BAXTER und CHAPIN bei der Herstellung von reinem wasserfreien Neodymchlorid. Unter ungünstigen Bedingungen, die kurz beschrieben werden sollen, kann die Menge des unlöslichen Materiales beträchtlich anwachsen; wenn man das Salz aber unter den günstigsten Bedingungen herstellt, so löst es sich schnell auf, ohne eine Spur von unlöslicher Substanz zurückzulassen. Selbst wenn sich eine kleine Menge von unlöslichem Material bildet, wird gewöhnlich nach einem oder zwei Tagen eine klare Lösung entstehen. Die Bedingungen, unter denen sich nur so wenig unlösliches Material bildet, daß ein merklicher Einfluß auf die Ergebnisse nicht eintritt, sind erstens sehr sorgfältige voraufgehende Entwässerung des Salzes und zweitens sehr kurze Dauer der Schmelzung. Diese Bedingungen wurden bei allen Darstellungen der analysierten Materialproben eingehalten, aber nur bei den Analysen 5, 6, 9, 10, 16, 24, 25, 30, 31, 38 und 39 war die Salzlösung beim Beginn vollständig klar.

Es wurden jedoch zuerst viele Versuche ausgeführt, um die Natur des unlöslichen Stoffes aufzufinden, und um die Größe dieser Störung zu ermitteln. Am Beginn schienen drei Möglichkeiten für die Natur des Stoffes vorhanden zu sein. Am wahrscheinlichsten war es, daß die Substanz ein basisches Chlorid wäre; aber es war

---

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **37** (1915), 113.

[2] Noch nicht veröffentlichte Untersuchung.

auch möglich, daß es sich um eine unlösliche allotrope Form des Trichlorides oder um ein niedrigeres Chlorid, d. h. um Praseodymdichlorid handelte. Die Tatsache, daß längeres Schmelzen des Salzes stets zur Bildung von verhältnismäßig großen Mengen des unlöslichen Materiales führte, schien auf die beiden letzten Erklärungen zu deuten, wenngleich kein sicheres Anzeichen für die Existenz derartiger Verbindungen beim Praseodym oder bei den anderen seltenen Erden vorhanden ist.

Um die Zusammensetzung des unlöslichen Stoffes zu finden, stellte man davon Mengen her, die für die Analyse ausreichten, indem man die Kristalle mit der üblichen Sorgfalt entwässerte und dann das Salz $^1/_2$ bis 1 Stunde in trockenem Chlorwasserstoffgas schmolz. Man behandelte dann das Produkt mit Wasser, und sobald der lösliche Teil des Salzes gelöst war, sammelte man den unlöslichen Rest auf einem kleinen gewogenen Goochtiegel mit Platinschwamm, trocknete ihn und brachte ihn zur Wägung. Der deutlich kristallisierte Rückstand änderte sein Aussehen beim Trocknen nicht, so daß er wahrscheinlich auch seine Zusammensetzung bei dieser Behandlung beibehielt. Man bestimmte dann den Praseodymgehalt des Rückstandes durch Auflösen aus dem Tiegel in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Fällung der Basis mit Ammoniumoxalat, Sammeln des Niederschlages auf einem Filter und Erhitzen in einem gewogenen Platinschiffchen. Das Gewicht des schwarzen Oxydes Pr_4O_7 prüfte man durch Glühen des Rückstandes in einem Wasserstoffstrom und abermalige Wägung. Die Gewichte des bei zwei Versuchen erhaltenen Oxydes entsprechen sehr nahezu den Gewichten die man erhalten sollte, wenn man annimmt, daß der Rückstand Praseodymoxychlorid PrOCl ist. Etwa 6 g wasserfreies Salz kamen bei jedem Versuch zur Anwendung.

	I	II
Dauer des Schmelzens	35 Min.	60 Min.
Gew. d. unlösl. Rückstandes	0.2002 g	0.0131 g
Gew. d. Pr_4O_7 (gef.)	0.1760 „	0.0117 „
Gew. d. Pr_4O_7, ber. a. PrOCl	0.1757 „	0.0115 „
Gew. d. Pr_4O_7 ber. a. $PrCl_3$	0.1366 „	0.0090 „
Gew. d. Pr_4O_7 ber. a. $PrCl_2$	0.1597 „	0.0104 „
Gew. d. Pr_2O_3 (gef.)	0.1700 „	0.0114 „
Gew. d. Pr_2O_3 ber. a. PrOCl	0.1715 „	0.0112 „

Die Zusammensetzung des Rückstandes wurde weiter kontrolliert durch Bestimmung des Chlorgehaltes. Man sammelte die Rückstände und wog sie wie vorher; dann fällte man nach dem Auflösen in

Salpetersäure das Chlor als Silberchlorid, sammelte es und brachte es zur Wägung. Während der Lösung des Rückstandes befand sich der Tiegel mit seinem Inhalt in einem geschlossenen Rohr, durch welches ein Luftstrom in eine Lösung von Ammoniak geleitet wurde, so daß, wenn Chlor bei der Lösung entstand, es vom Ammoniak aufgefangen wurde. Die Ergebnisse der Chlorbestimmungen gaben eine sichere Kontrolle der Praseodymbestimmungen.

	I	II
Dauer des Schmelzens	60 Min.	60 Min.
Gew. d. unlöslichen Rückstandes	0.0146 g	0.0111 g
Gew. d. gef. AgCl	0.0110 „	0.0079 „
Gew. d. AgCl, berechnet für PrOCl	0.0109 „	0.0083 „
Gew. d. AgCl, berechnet für $PrCl_3$	0.0252 „	0.0193 „
Gew. d. AgCl, berechnet für $PrCl_2$	0.0198 „	0.0150 „

Da augenscheinlich das Oxychlorid sich aus dem Trichlorid bildet und demnach ein Gewichtsverlust eintreten muß, so wurden weitere Versuche ausgeführt, um festzustellen, ob bei der Bildung von größeren Mengen des unlöslichen Rückstandes, wenn die Schmelzdauer verlängert wird, der Verlust im Gewicht des Salzes dem Gewicht des entstehenden Rückstandes entspricht. Bei diesen Versuchen wurde das wasserhaltige Salz zuerst sorgfältig getrocknet, dann schnell geschmolzen und gewogen. Während dieser Behandlung wird nur wenig, wenn überhaupt, unlösliches Material gebildet. Dann brachte man das Schiffchen mit dem Salz wieder in das Quarzrohr zurück, und nach sorgfältigem Ausspülen mit trockenem Chlorwasserstoffgas erhitzte man bis zur Schmelztemperatur und hielt diese in jedem Falle eine Stunde aufrecht. Nach abermaliger Wägung des Salzes bestimmte man den unlöslichen Rückstand in der vorher beschriebenen Weise und löste einige Zehntel Milligramm des Salzes, die aus dem Schiff an das Quarzrohr sublimiert waren, in Wasser, verdampfte die Lösung, erhitzte den Rückstand und brachte ihn zur Wägung. Das Gewicht des sublimierten Materiales wurde natürlich dem Gewicht des geschmolzenen Salzes zugefügt, bevor man den Gewichtsverlust während des Schmelzens bestimmte.

	I	II
Dauer des Schmelzens	60 Min.	60 Min.
Verlust beim Schmelzen	0.0063 g	0.0034 g
Gew. d. gefund. unlösl. Rückstandes	0.0234 „	0.0111 „
Gew. d. unlösl. Rückstandes, ber. f. PrOCl . . .	0.0220 „	0.0119 „
Gew. d. unlösl. Rückstandes, ber. f. $PrCl_2$ . . .	0.0376 „	0.0203 „

Diese Versuche stimmen sehr zufriedenstellend mit denen überein, bei welchen man Praseodym und Chlor direkt bestimmte; sie zeigen dadurch ohne jeden Zweifel, daß der unlösliche Rückstand das Oxychlorid ist.

Das überraschende Ergebnis ist, daß die Menge des unlöslichen Stoffes mit der Schmelzdauer zunimmt, anstatt abzunehmen oder konstant zu bleiben. Demnach muß man zu dem Schluß kommen, daß in der Gasatmosphäre Sauerstoff vorhanden ist. Bei dem ersten der Versuche zur Bestimmung des unlöslichen Rückstandes fand man eine kleine Undichtigkeit an einer der zusammengeschmolzenen Verbindungen des Chlorwasserstoffapparates und bei diesem Versuch war das Gewicht des unlöslichen Rückstandes ungefähr zehnmal so groß, wie bei den folgenden Versuchen. Glücklicherweise war die fehlerhafte Verbindung verhältnismäßig neu und konnte nur vier Schmelzungen des Salzes für die Analyse beeinflußt haben. Die fraglichen Analysen sind Nr. 12, 13, 14, 15, 34, 35, 36, 37. Die Undichtigkeit war jedoch außerordentlich gering, und es ist durchaus nicht sicher, daß sie eine wirkliche Störung hervorrief. Möglicherweise enthielt das Chlorwasserstoffgas Luft, die aus den zur Darstellung benutzten Reagenzien stammte, oder möglicherweise auch infolge unvollkommener Ausspülung des Reinigungsapparates vorhanden war. Indem man das Chlorwasserstoffgas in Wasser unter ein umgekehrtes Rohr leitete, nachdem der Apparat sorgfältig ausgespült war, fand man, daß es in der Tat eine Spur Luft enthielt. Wir versuchten einige Male, diese Schwierigkeit zu vermeiden, indem wir das Chlorwasserstoffgas durch eine salzsaure Lösung von Kuprochlorid leiteten, bevor es in die Trockentürme eintrat; und um die zweite Schwierigkeit zu vermeiden, wurde der Apparat noch länger als vorher beim Schmelzen des Salzes ausgespült, aber keine dieser Änderungen schien irgendeine Wirkung auf die Bildung des basischen Salzes auszuüben. Eine weitere Quelle des Sauerstoffs kann die Feuchtigkeit sein. Nun hat sich aber nach Morley[1] konzentrierte Schwefelsäure als sehr wirksames Trockenmittel erwiesen. Ein Liter Gas, das man über konzentrierte Schwefelsäure leitet, enthält nur noch 0.003 mg Feuchtigkeit. Um sicherzustellen, daß der Chlorwasserstoff tatsächlich diesen Grad der Trockenheit besaß, ließ man das Gas mehrere Stunden durch ein mit Alkohol und festem Kohlendioxyd gekühltes **U**-Rohr hindurch-

[1] *Amer. Journ. Sci.* **30** (1885), 141.

gehen. Es verdichtete sich in dem Rohr eine sehr kleine Menge eines weißen festen Stoffes, wahrscheinlich ein Hydrat der Chlorwasserstoffsäure. Aber selbst in der Annahme, daß die ganze Feuchtigkeit aus dem Gas während der Schmelzung durch das Salz entfernt wird, ist es unwahrscheinlich, daß der Rückstand gänzlich infolge der in dem sauren Gas vorhandenen Feuchtigkeit sich gebildet haben sollte. Es lag noch eine andere Möglichkeit vor, die nämlich, daß das Quarzrohr von dem sauren Gas unter Bildung von Feuchtigkeit und einem Siliciumchlorid angegriffen wurde. Diese Frage prüfte man, indem man das Salz in einem Platinrohr an Stelle des Quarzrohres trocknete und schmolz; aber selbst unter diesen Bedingungen bildete sich der unlösliche Rückstand. Wir sind noch etwas unsicher über die Ursache der Bildung des basischen Salzes bei längerem Schmelzen, wenngleich unvollständiges vorläufiges Trocknen stets die Ursache bei kurzer Schmelzdauer ist; aber wir neigen zu der Ansicht, daß die Störung durch eine Spur Luft im Chlorwasserstoffgas hervorgerufen wird.

Da wir nicht imstande waren, die Bildung des unlöslichen Stoffes in jedem Falle zu vermeiden, so wurde bei zwei Versuchen, bei denen das Salz wie für die Analyse getrocknet und dann kurze Zeit geschmolzen war, der unlösliche Rückstand gesammelt und gewogen. Die Ergebnisse dieser Versuche folgen. Wie vorher wurden 6 g wasserfreies Salz bei jedem Versuch verwendet.

	I	II
Schmelzdauer	0.5 Min.	4.0 Min.
Gew. d. unlösl. Rückstandes . .	0.0001 g	0.0010 g

Um festzustellen, ob sich das basische Salz in merklichem Umfange löst, ließ man bei Versuchen mit drei getrennten Portionen des Materiales, die auf einem Platinschwammtiegel gesammelt, getrocknet und gewogen waren, etwa 1 l Wasser langsam im Laufe einer Stunde durch den Tiegel fließen. Dann trocknete man Tiegel und Inhalt und wog wieder. Der Gewichtsverlust für 1 l Wasser betrug 0.9, 0.5 und 0.3 mg. Wenn auch diese Zahlen ohne Zweifel etwas geringer sind als die wirkliche Löslichkeit in Wasser, so sind sie doch wahrscheinlich viel größer als die Löslichkeit in verdünnter Praseodymchloridlösung. Dies erklärt die außerordentlich langsame Auflösung einer Spur des basischen Salzes in der Lösung des neutralen Salzes und stützt die Meinung, daß die Menge des in dem nur kurze Zeit geschmolzenen Material vorhandenen basischen Salzes sehr gering ist.

Bei der Bereitung des Salzes für die Analysen betrug die Dauer des Schmelzens weniger als eine Minute, so daß das Gewicht des Rückstandes sicherlich viel geringer als 1 mg gewesen sein muß. Da nun aber selbst eine so große Menge, wie 1 mg Oxychlorid in 5 g Salz, wenn sie sich auflöst, das scheinbare Atomgewicht des Praseodyms nur um 0.028 erhöhen würde, so sind wir der Ansicht, daß die Gefahr eines Fehlers nicht groß ist, wenn wir keinen Versuch machen, für diesen Rückstand eine Korrektur anzubringen.

In einer Untersuchung über das Atomgewicht von Neodym, die unmittelbar nach dieser Arbeit ausgeführt wurde, erhielten wir einen ähnlichen Beweis für die Natur der unlöslichen Neodymverbindung, die sich unter genau denselben Verhältnissen bildet.

Analysenverfahren.

Nachdem das Salz geschmolzen und gewogen worden war, brachte man das Schiff in einen Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen und behandelte es mit etwa 500 ccm reinem Wasser. Bei 11 Analysen löste sich das Salz sogleich unter Bildung einer völlig klaren Flüssigkeit. Bei den übrigen Analysen konnte man, nachdem die Hauptmenge des Salzes in Lösung gegangen war, bei genauer Betrachtung eine kleine Menge des unlöslichen basischen Chlorides bemerken. Wenn man den Kolben eine längere Zeit, im allgemeinen 24 bis 48 Stunden stehen ließ, so verschwand dieses basische Salz; in einigen Fällen erwärmte man die Flüssigkeit schwach, um die Lösung zu beschleunigen. Die klare Flüssigkeit brachte man quantitativ in einen Fällungskolben nach Erlenmeyer von 3 bis 4 l mit Glasstopfen. Die Waschwässer des Wägegläschens wurden zugefügt und die Lösung auf ein Volumen von 1200 bis 1500 ccm verdünnt. Inzwischen hatte man eine bestimmte Menge reines Silber, die dem Praseodymchlorid möglichst genau äquivalent war, in Salpetersäure in einem Lösungskolben aufgelöst, der mit einer Kugelsäule versehen war, um Verluste durch Verspritzen beim Auflösen des Metalles zu vermeiden. Nach dem Verdünnen der Silbernitratlösung erhitzte man sie zur Entfernung salpetriger Säure und verdünnte sie dann weiter auf dasselbe Volumen wie die Praseodymchloridlösung. Man goß die Silbernitratlösung in der Kälte in kleinen Anteilen unter fortwährender schwacher Bewegung in die gleichfalls kalte Praseodymchloridlösung. Nachdem dies geschehen war, verschloß man den Kolben und schüttelte vorsichtig, um vollständige Mischung zu erreichen, dann ließ man ihn mehrere Tage unter ge-

legentlichem Schütteln stehen. Die Flüssigkeit wurde in Eiswasser abgekühlt, um die Löslichkeit des Silberchlorides zu vermindern, und nachdem sie einen Tag im Eisbade gestanden hatte, prüfte man Teile der Lauge auf einen Überschuß an Silber oder Chlorid, indem man zu getrennten Teilen gleiche Mengen von 0.01-norm. Chlorid- oder Silberlösung zusetzte und die Opaleszenz im Nephelometer prüfte. Wenn ein Mangel an Chlorid oder Silber gefunden wurde, glich man ihn aus durch Zusatz von 0.01-norm. Silber- oder Chloridlösung. Die Menge der zugesetzten Lösung, ausgedrückt in Silberäquivalenten, ist in der Tabelle unter der Überschrift „Zugesetztes oder entferntes Silber" angeführt. Nach Erreichung des Gleichgewichtes fügte man 0.05 g gelöstes Silbernitrat für jedes Liter der klaren Flüssigkeit zu, um die Löslichkeit des Silberchlorides zu vermindern. Nachdem die Lösung wenigstens einen Tag, gewöhnlich aber viel länger, bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wusch man den Niederschlag oftmals durch Dekantieren mit einer Lösung von 0.05 g Silbernitrat im Liter und mehrmals mit eiskaltem Wasser; dann spülte man ihn in einen großen gewogenen Goochtiegel mit Platinschwamm. Diesen Tiegel nebst Inhalt trocknete man wenigstens 12 Stunden in einem elektrischen Luftbad bei 160°, kühlte ihn in einem Exsikkator und brachte ihn zur Wägung. Der Tiegel war ursprünglich in genau derselben Weise getrocknet worden. Um festzustellen, wieviel Feuchtigkeit vom getrockneten Silberchlorid zurückgehalten wurde, brachte man den größeren Teil des Salzes in einen gewogenen Porzellantiegel. Dann erhitzte man ihn bis zum Schmelzen des Silberchlorides und wog abermals. Den Gewichtsverlust betrachtete man als zurückbleibende Feuchtigkeit. Im Mittel fand man 0.004% Feuchtigkeit, eine Menge, die mit früheren Erfahrungen in den Harvard-Laboratorien übereinstimmt.

Die Löslichkeit des Silberchlorides im Filtrat und in den Waschwässern, die beide 0.05 g Silbernitrat im Liter enthielten, wurde berechnet aus den Löslichkeitsprodukten, die KOHLRAUSCH[1] bei 20° zu 1×10^{-10} und bei 25° zu 1.7×10^{-10} gefunden hatte. Bei 20° beträgt die Löslichkeit in 0.0003-norm. Silbernitratlösung 0.05 mg, bei 25° 0.08 mg im Liter. Die erste Korrektion benutzte man während der kälteren Monate, wenn die Temperatur des Laboratoriums etwa 20° betrug; die letztere kam bei 4 Analysen zur Anwendung, die im Sommer ausgeführt wurden. Die Gesamtkorrektion belief

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **64** (1908), 167.

sich in den meisten Fällen auf 0.2 bis 0.3 mg. Das in den wässerigen Spülflüssigkeiten enthaltene Silberchlorid sowie das Silberchlorid, welches man beim Ausspülen des Fällungskolbens mit Ammoniak auflöste, wurden bestimmt durch Vergleich mit Normallösungen von Chlorid im Nephelometer, wobei man die üblichen Vorsichtsmaßregeln einhielt, um die Gleichmäßigkeit der Fällung sicherzustellen. Wie bei früheren Untersuchungen war es zweckmäßig, die Wolke von Silberchlorid in der Normallösung und in der zu analysierenden Flüssigkeit in Ammoniak zu lösen und dann mit Salpetersäure wieder auszufällen.

Natürlich wurden auch Korrekturen angebracht für die zum Ausgleich überschüssigen Silbers eingeführten Chloridmengen, sowie für die Normalchloridlösung, die man zu den Teilen hinzusetzte, die beim Vergleich geprüft wurden; denn diese Mengen wurden stets wieder in den Fällungskolben zurückgebracht. Die letztere Menge belief sich auf 1.328 mg für jede Prüfung, die bei dem Vergleich ausgeführt wurde. Wegen des verhältnismäßig großen Wertes dieser Korrektion wurden die Normallösungen von Silber und von Chlorid mit großer Sorgfalt hergestellt, aufbewahrt und gemessen.

Die Wägungen erfolgten auf einer Troemnerwage Nr. 10, die wenigstens auf 0.02 mg empfindlich war. Um Schwierigkeiten aus Änderungen der atmosphärischen Feuchtigkeit und Dichte zu vermeiden, wurden die Behälter mit den Salzen immer durch Substitution für Gegengewichte gewogen, die so weit wie möglich den zu wägenden Objekten in Material, Rauminhalt und äußerer Oberfläche gleich war. Im Wagekasten befand sich eine kleine Menge radioaktiver Substanz, um elektrische Ladungen, die sich beim Aufsetzen der Gegenstände auf die Wagschalen gebildet haben konnten, zu zerstreuen. Die Gewichte wurden bis auf Hundertstel Milligramme nach der von RICHARDS[1] beschriebenen Methode geeicht. Folgende Vakuumkorrektionen kamen zur Anwendung:

	Spez. Gew.	Vak.-Korrektion für 1 g
Gewichte	8.3	—
$PrCl_3$	4.020[2]	+0.000154
AgCl	5.56	+0.000071
Ag	10.49	−0.000031

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **22** (1900), 144.

[2] Bestimmt bei 25° von Herrn C. F. HAWKINS; bisher unveröffentlicht. MATIGNON (*Compt. rend.* **140** (1905), 1340) fand 4.017 bei 18°.

Ergebnisse und Besprechung.

Um zu zeigen, daß kein beträchtlicher Fehler infolge von Okklusion durch das Silberchlorid oder durch Auflösung von Silberchlorid stattfand, wurde das Verhältnis zwischen dem benutzten Silber und dem erhaltenen Silberchlorid von 18 Analysenpaaren, für die die Daten zugänglich waren, berechnet.

Analysen	Ag : AgCl	Analysen	Ag : AgCl
3 und 21	0.752573	12 und 34	0.752784
4 und 23	0.752711	13 und 35	0.752716
5 und 24	0.752628	14 und 36	0.752610
6 und 25	0.752597	15 und 37	0.752587
7 und 26	0.752723	16 und 38	0.752647
8 und 28	0.752660	17 und 40	0.752664
9 und 30	0.752644	18 und 41	0.752637
10 und 31	0.752671	19 und 42	0.752685
11 und 33	0.752735	20 und 43	0.752630
		Mittel . .	0.752661

Das mittlere Verhältnis von Silber zu Silberchlorid liegt innerhalb weniger als 0.004 % bei dem von Richards und Wells[1] gefundenen Wert 0.752634 : 1000000. Ein Teil der Abweichung ist darauf zurückzuführen, daß bei einigen Analysen, besonders bei Nr. 12, 13 und 14, der Platinschwamm Spuren von festem Silberchlorid durchgehen ließ. Man bemerkte die Störung nicht rechtzeitig, um die Größe des Fehlers bestimmen zu können, aber bei einer dieser Analysen zeigte sich, daß sich aus der Mutterlauge bei längerem Stehen Silberchlorid abgesetzt hatte. Dies ist ohne Zweifel der Grund, weshalb das Atomgewicht des Praseodyms bei diesen Analysen etwas höher ist als bei den meisten anderen Versuchen. Es ist nicht erforderlich, zu sagen, daß der Tiegel später repariert wurde; und demnach sind auch bei den Analysen 15 und 16, die mit derselben Materialprobe ausgeführt wurden wie die Analysen 12, 13 und 14, die Ergebnisse in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Mittel aller Bestimmungen. Diese mangelhaften Analysen sowie einige wenige andere abweichende Bestimmungen sind nicht ausgelassen worden bei der Berechnung der Mittelwerte, da ihr Einfluß im Hinblick auf die große Zahl der Versuche nicht sehr erheblich ist.

---

[1] *Pub. Carn. Inst.* Nr. 28 (1905); *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28, 456.

Atomgewicht von Praseodym. Reihe I. $PrCl_3 : 3\,AgCl$.

Ag = 107.880 Cl = 35.457

Nummer der Analyse	Fraktion	Gew. von $PrCl_3$ im Vakuum	Gew. von AgCl im Vakuum	Verlust beim Schmelzen	Gelöstes AgCl	Korr. Gew. von AgCl im Vakuum	Verhältnis $PrCl_3$: 3 AgCl	Atom-Gew. von Praseodym
		g	g	g	g	g		
1	3474	4.12848	7.17753	0.00004	0.00166	7.17915	0.575065	140.913
2	3474	6.91605	12.02366	0.00016	0.00183	12.02533	0.575123	140.939
3	3474	7.66554	13.32562	0.00023	0.00392	13.32931	0.575089	140.923
4	3474	5.01155	8.71232	0.00026	0.00173	8.71379	0.575128	140.941
5	4383	6.04235	10.50645	0.00027	0.00126	10.50744	0.575054	140.909
6	4383	6.14745	10.68933	0.00029	0.00146	10.69050	0.575039	140.902
7	4381	6.32550	10.99679	0.00030	0.00206	10.99855	0.575121	140.937
8	4381	4.59463	7.98763	0.00022	0.00199	7.98940	0.575090	140.925
9	4379	5.96661	10.37370	0.00040	0.00224	10.37554	0.575065	140.913
10	4379	6.87536	11.95356	0.00030	0.00182	11.95508	0.575100	140.928
11	4377	4.64585	8.07649	0.00052	0.00161	8.07758	0.575154	140.951
12	4374	6.85492	11.91575	0.00000	0.00199	11.91774	0.575186	140.965
13	4374	8.01711	13.93737	0.00008	0.00224	13.93953	0.575135	140.943
14	4374	6.17045	10.72789	0.00005	0.00049	10.72833	0.575155	140.952
15	4374	6.90040	11.99805	0.00022	0.00163	11.99946	0.575059	140.911
16	4374	7.08498	12.31948	0.00043	0.00114	12.32019	0.575071	140.916
17	4371	6.20845	10.79439	0.00003	0.00116	10.79552	0.575095	140.926
18	4371	7.07590	12.30310	0.00025	0.00116	12.30401	0.575089	140.924
19	4368	5.77646	10.04305	0.00021	0.00119	10.04403	0.575113	140.935
20	4368	5.72002	9.94547	0.00021	0.00125	9.94651	0.575078	140.919
						Mittel	0.575108	140.932

Atomgewicht von Praseodym. Reihe II. $PrCl_3 : 3Ag$.

Ag = 107.880 Cl = 35.457

Nummer der Analyse	Fraktion	Gew. von $PrCl_3$ im Vakuum	Gew. von Ag im Vakuum	Gew. von zugesetztem Ag	Korr. Gew. von Ag im Vakuum	Verhältnis $PrCl_3 : 3Ag$	Atom-Gew. von Praseodym
		g	g	g	g		
21	3474	7.66554	10.02872	0.00257	10.03129	0.764163	140.943
22	3474	8.78959	11.49955	0.00356	11.50311	0.764106	140.924
23	3474	5.01155	6.55888	0.00010	6.55898	0.764075	140.914
24	4383	6.04235	7.90826	−0.00006	7.90820	0.764061	140.910
25	4383	6.14745	8.04493	0.00070	8.04563	0.764073	140.914
26	4381	6.32550	8.27440	0.00446	8.27886	0.764054	140.908
27	4381	5.12982	6.71246	0.00113	6.71359	0.764095	140.920
28	4381	4.59463	6.01206	0.00125	6.01331	0.764077	140.915
29	4381	4.77556	6.24933	0.00061	6.24994	0.764097	140.921
30	4379	5.96661	7.80878	0.00030	7.80908	0.764060	140.910
31	4379	6.87536	8.99794	0.00030	8.99824	0.764079	140.915
32	4377	5.73602	7.50710	−0.00003	7.50707	0.764082	140.917
33	4377	4.64585	6.08004	0.00025	6.08029	0.764084	140.917
34	4374	6.85492	8.97128	0.00020	8.97148	0.764079	140.916
35	4374	8.01711	10.49205	0.00045	10.49250	0.764080	140.916
36	4374	6.17045	8.07517	−0.00092	8.07425	0.764214	140.959
37	4374	6.90040	9.03078	−0.00014	9.03064	0.764110	140.926
38	4374	7.08498	9.27297	−0.00023	9.27274	0.764065	140.911
39	4374	5.81310	7.60811	0.00000	7.60811	0.764066	140.911
40	4371	6.20845	8.12468	0.00073	8.12541	0.764079	140.915
41	4371	7.07590	9.26026	0.00019	9.26045	0.764099	140.922
42	4368	5.77646	7.56013	−0.00013	7.56000	0.764082	140.916
43	4368	5.72002	7.48696	−0.00100	7.48596	0.764100	140.922
					Mittel	0.764090	140.919

Mittelwerte der einzelnen Fraktionen.

Fraktion	$PrCl_3$: 3 Ag	$PrCl_3$: 3 AgCl	Mittel der einzelnen Bestimmungen	Mittel, korr. für den Cergehalt
3474	140.927	140.929	140.928	140.928
4383	140.912	140.906	140.909	140.909
4381	140.916	140.931	140.921	140.921
4379	140.913	140.921	140.917	140.917
4377	140.917	140.951	140.928	140.928
4374	140.923	140.937	140.930	140.930
4371	140.919	140.925	140.922	140.923
4368	140.919	140.927	140.923	140.925
			Mittel	140.923
		Mittel aller einzelnen Bestimmungen :		140.924

Wenn man die Mittelwerte der Ergebnisse für die einzelnen Fraktionen bildet, so erhält man einen weiteren Beweis dafür, daß alle analysierten Fraktionen einen hohen Reinheitsgrad besaßen, wie dies ja auch das Spektroskop bereits gezeigt hatte.

Die Fraktion 4383, die alles Neodym enthielt, das sich bei 41 Kristallisationsreihen angesammelt haben konnte, liefert ein etwas niedrigeres Atomgewicht (anstatt einer höheren Zahl) als der Mittelwert, während Fraktion 4368, die mehr Cer enthielt als irgendeine andere Fraktion, eine mit dem Mittelwert übereinstimmende Zahl liefert. Diese enge Übereinstimmung ist sehr schlagend, wenn man berücksichtigt, daß 16 Fraktionen von den untersuchten umfaßt werden. Die Fraktion 3474, die in einem früheren Stadium der Fraktionierung als sehr rein ausgesucht worden war, zeigt auch keinerlei Andeutung einer Verschiedenheit von den anderen Fraktionen.

Die angeführten Ergebnisse geben nur wenig Möglichkeit zur Willkür. Es scheint kein Grund vorhanden zu sein, die bei irgendeiner oder mehreren Fraktionen erhaltene Zahl den bei anderen Fraktionen gewonnenen Werten vorzuziehen. Möglicherweise ist das Mittel der Analysen 5, 6, 9, 10, 16, 24, 25, 30, 31, 38 und 39 — nämlich 140.913 — zuverlässiger als das Gesamtmittel, denn bei diesen Analysen löste sich das Praseodymchlorid schnell und vollständig bei Beginn auf und war wahrscheinlich völlig frei von basischem Salz; aber wir glauben, daß der korrigierte Endmittelwert aller Versuche 140.92 ziemlich dem besten Material entspricht, das wir herstellen konnten. Dies Ergebnis entfernt sich nicht weit von dem Wert, den Brauner bei seinen beiden Untersuchungen erhielt,

ist jedoch mehr als 0.3 Einheiten höher als der von der internationalen Kommission für Atomgewichte gewählte Wert.

Der Carnegie Institution of Washington sind wir für Geldunterstützung zur Ausführung dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet und ebenso dem Cyrus M. Warren Fund for Research in Harvard University für die unentbehrlichen Platingeräte und schließlich Herrn Dr. H. S. Miner von der Welsbach Light Company für das Praseodymmaterial.

Cambridge, Mass., Harvard College, T. Jefferson Coolidge jr. Chem. Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1915.

Mittelwerte der einzelnen Fraktionen.

Fraktion	$PrCl_3$: 3 Ag	$PrCl_3$: 3 AgCl	Mittel der einzelnen Bestimmungen	Mittel, korr. für den Cergehalt
3474	140.927	140.929	140.928	140.928
4383	140.912	140.906	140.909	140.909
4381	140.916	140.931	140.921	140.921
4379	140.913	140.921	140.917	140.917
4377	140.917	140.951	140.928	140.928
4374	140.923	140.937	140.930	140.930
4371	140.919	140.925	140.922	140.923
4368	140.919	140.927	140.923	140.925
			Mittel	140.923
		Mittel aller einzelnen Bestimmungen :		140.924

Wenn man die Mittelwerte der Ergebnisse für die einzelnen Fraktionen bildet, so erhält man einen weiteren Beweis dafür, daß alle analysierten Fraktionen einen hohen Reinheitsgrad besaßen, wie dies ja auch das Spektroskop bereits gezeigt hatte.

Die Fraktion 4383, die alles Neodym enthielt, das sich bei 41 Kristallisationsreihen angesammelt haben konnte, liefert ein etwas niedrigeres Atomgewicht (anstatt einer höheren Zahl) als der Mittelwert, während Fraktion 4368, die mehr Cer enthielt als irgendeine andere Fraktion, eine mit dem Mittelwert übereinstimmende Zahl liefert. Diese enge Übereinstimmung ist sehr schlagend, wenn man berücksichtigt, daß 16 Fraktionen von den untersuchten umfaßt werden. Die Fraktion 3474, die in einem früheren Stadium der Fraktionierung als sehr rein ausgesucht worden war, zeigt auch keinerlei Andeutung einer Verschiedenheit von den anderen Fraktionen.

Die angeführten Ergebnisse geben nur wenig Möglichkeit zur Willkür. Es scheint kein Grund vorhanden zu sein, die bei irgendeiner oder mehreren Fraktionen erhaltene Zahl den bei anderen Fraktionen gewonnenen Werten vorzuziehen. Möglicherweise ist das Mittel der Analysen 5, 6, 9, 10, 16, 24, 25, 30, 31, 38 und 39 — nämlich 140.913 — zuverlässiger als das Gesamtmittel, denn bei diesen Analysen löste sich das Praseodymchlorid schnell und vollständig bei Beginn auf und war wahrscheinlich völlig frei von basischem Salz; aber wir glauben, daß der korrigierte Endmittelwert aller Versuche 140.92 ziemlich dem besten Material entspricht, das wir herstellen konnten. Dies Ergebnis entfernt sich nicht weit von dem Wert, den Brauner bei seinen beiden Untersuchungen erhielt,

ist jedoch mehr als 0.3 Einheiten höher als der von der internationalen Kommission für Atomgewichte gewählte Wert.

Der Carnegie Institution of Washington sind wir für Geldunterstützung zur Ausführung dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet und ebenso dem Cyrus M. Warren Fund for Research in Harvard University für die unentbehrlichen Platingeräte und schließlich Herrn Dr. H. S. Miner von der Welsbach Light Company für das Praseodymmaterial.

Cambridge, Mass., Harvard College, T. Jefferson Coolidge jr. Chem. Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1915.

Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten. IV.[1]

Von Wilhelm Prandtl.

Verbindungen, welche Vanadinsäure und Wolframsäure enthalten.

Experimentell bearbeitet von Hans Hecht.

Verbindungen, welche Vanadinsäure und Wolframsäure enthalten, sind bis jetzt vor allem von Rosenheim und von Friedheim dargestellt und untersucht worden.[2] Ersterer erhielt bei der Einwirkung von Vanadinpentoxyd auf Parawolframate neben geringen Mengen purpurrot gefärbter Vanadatwolframate von nicht festgestellter Zusammensetzung die orangegelben Salze:

$$2(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4WO_3 \cdot 3^1/_4 H_2O$$
$$2K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4WO_3 \cdot 8^1/_4 H_2O$$
$$2Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4WO_3 \cdot 14^1/_4 H_2O$$
$$2BaO \cdot V_2O_5 \cdot 4WO_3 \cdot 11^1/_4 H_2O$$

oder

$$8(NH_4)_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot 16WO_3 \cdot 13H_2O$$
$$8K_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot 16WO_3 \cdot 33H_2O$$
$$8Na_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot 16WO_3 \cdot 57H_2O$$
$$8BaO \cdot 4V_2O_5 \cdot 16WO_3 \cdot 45H_2O\,.$$

Das Baryumsalz lieferte ihm bei der Umsetzung mit Schwefelsäure die sogenannte freie Vanadinwolframsäure $4V_2O_5 \cdot 16WO_3 \cdot 41H_2O$. Friedheim betrachtete die orangegelben Salze als Parawolframtrivanadate:

$$6Me^I{}_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 12WO_3 = 5Me^I{}_2O \cdot 12WO_3 + Me^I{}_2O \cdot 3V_2O_5\,,$$

(wobei er diesen Salzen die alten, jetzt als unrichtig erkannten Formeln zuschreibt). Die Salze zeigen die Reaktionen der Komponenten, die Wolframsäure darin ist durch Säuren fällbar, das Ammoniumsalz läßt sich aus den Komponenten synthetisieren. Die

[1] Vgl. *Z. anorg. Chem.* **73** (1912) 223; **79** (1913) 97; *Ber.* **48** (1915) 692.

[2] Eine vollständige Übersicht über die einschlägige Literatur findet sich in Gmelin-Krauts Handbuch d. anorg. Chemie, 7. Aufl., Bd. III, Abt. 2, S. 179f.

dunkelroten, ebenfalls, aber nur in geringer Menge, bei der Einwirkung von Vanadinpentoxyd auf Parawolframate entstehenden Salze haben nach FRIEDHEIM die Zusammensetzung

$$4Me^{I}_{2}O \cdot 3V_2O_5 \cdot 12WO_3 = 3[Me^{I}_{2}O \cdot 4WO_3] + Me^{I}_{2}O \cdot 3V_2O_5,$$

d. h. er betrachtet sie als Verbindungen von Metawolframat mit Trivanadat (unter Anwendung der alten Formeln). Sie zeigen im wesentlichen die Reaktionen der Metawolframate, sind z. B. durch Säuren nicht fällbar, und lassen sich aus den Komponenten darstellen.

Die Auffassung FRIEDHEIMS von der Zusammensetzung der Vanadatwolframate ist also die gleiche wie diejenige, welche er sich über die der Vanadatmolybdate gebildet hat. W. PRANDTL hat dann darauf hingewiesen, daß die auf den ersten Blick so kompliziert zusammengesetzten Vanadinmolybdate und -wolframate sich formell als Verbindungen von Hexavanadaten mit Mono- und Trimolybdaten bzw. -wolframaten mit ganz einfachen Zahlenverhältnissen darstellen lassen, und hat bisher für die Vanadatmolybdate auch experimentell den Beweis erbracht, daß diese Formulierung der beste Ausdruck für die Bildung und das chemische Verhalten dieser Stoffe ist. Im folgenden soll der gleiche Beweis für die Vandatwolframate erbracht werden.

Während von den früheren Forschern die Vanadat-Molybdate und -Wolframate im allgemeinen durch andauerndes Kochen von Vanadinpentoxyd (bzw. Molybdän- oder Wolframtrioxyd) mit Molybdat- oder Wolframatlösungen (bzw. Vanadatlösungen), also durch komplizierte und schwer kontrollierbare Reaktionen erhalten wurden, stellte PRANDTL die Vanadatmolybdate dar durch Einwirkung von Säuren, meist Essigsäure, auf alkalische Lösungen, welche Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd in bestimmtem Verhältnis enthielten. Nachdem zuerst festgetsellt worden war, was für Salze die alkalischen Lösungen von Vanadinpentoxyd und die von Molybdäntrioxyd für sich unter den Versuchsbedingungen lieferten, konnten ohne weiteres die aus den gemischten Lösungen erhaltenen Salze mit jenen verglichen und in Beziehung gebracht werden.

Dieses bewährte Verfahren sollte nun auf die Vanadatwolframate übertragen werden. Demnach war es vor allem nötig, festzustellen wie sich alkalische Lösungen von Wolframtrioxyd gegen Essigsäure verhalten; denn das Verhalten alkalischer Vanadatlösungen war ja von den früheren Untersuchungen her schon bekannt. Über

die Einwirkung von Essigsäure auf alkalische Wolframatlösungen

findet man in der Literatur eine Reihe von Angaben, aus denen hervorgeht, daß die Essigsäure rein als Säure darauf einwirkt und die in der 3. Abhandlung geschilderten Veränderungen hervorruft: ursprünglich vorhandenes neutrales Monowolframat wird mit steigendem Essigsäurezusatz stufenweise in saures Monowolframat, Parawolframat, dann in Tri- und schließlich in Hexawolframat verwandelt, nach:

$$\text{I. } Me^{I}_2WO_4 + HC_2H_3O_2 = Me^{I}HWO_4 + Me^{I}C_2H_3O_2 .$$

$$\text{II. } 7Me^{I}HWO_4 + HC_2H_3O_2 = Me^{I}_2H_2W_3O_{11}\cdot 4Me^{I}HWO_4 + Me^{I}C_2H_3O_2 + H_2O .$$

$$\text{III. } 3Me^{I}HWO_4 + HC_2H_3O_2 = Me^{I}_2H_2W_3O_{11} + Me^{I}C_2H_3O_2 + H_2O .$$

$$\text{IV. } 2Me^{I}_2H_2W_3O_{11} + HC_2H_3O_2 = Me^{I}_3H_3W_6O_{21} + Me^{I}C_2H_3O_2 + H_2O .$$

Lefort[1] erhielt, als er die infolge von Hydrolyse alkalisch reagierenden Lösungen von Na_2WO_4 und K_2WO_4 mit Essigsäure neutralisierte und kristallisieren ließ, die Salze $Na_2O\cdot 2WO_3\cdot 6H_2O$ und $K_2O\cdot 2WO_3\cdot 2H_2O$, also nach Reaktion I die primären Monowolframate $NaHWO_4\cdot 2^1/_2H_2O$ und $KHWO_4\cdot H_2O$. Bei stärkerer Einwirkung von Essigsäure, beim Eingießen der gesättigten Lösungen von Na_2WO_4 und K_2WO_4 in kalte konzentrierte Essigsäure, erhielt er die Salze $2Na_2O\cdot 5WO_3\cdot 11H_2O$ und $2K_2O\cdot 5WO_3\cdot 4H_2O$, die, wie früher entwickelt wurde[2], als Verbindungen von saurem Mono- mit Triwolframat zu betrachten sind: $Na_2H_4W_3O_{12}\cdot 2NaHWO_4\cdot 8H_2O$ und $K_2H_4W_3O_{12}\cdot 2KHWO_4\cdot H_2O$. Die beständigsten derartigen Verbindungen sind die Parawolframate, die auf ein Molekül Triwolframat 4 Moleküle Monowolframat enthalten. Das Kaliumparawolframat $3K_2O\cdot 7WO_3\cdot 6H_2O = K_2H_4W_3O_{12}\cdot 4KHWO_4\cdot 2H_2O$ erhielt W. von Knorre[3], als er eine konzentrierte Lösung von K_2WO_4 mit Eisessig versetzte und den entstandenen Niederschlag aus heißem Wasser umkristallisierte.

Natrium- bzw. Kaliumtriwolframat

$$Na_2O\cdot 3WO_3\cdot 4H_2O = Na_2H_4W_3O_{12}\cdot 2H_2O ,$$
$$K_2O\cdot 3WO_3\cdot 2H_2O = K_2H_4W_3O_{12}$$

erhielt Lefort nach Reaktion III beim tropfenweisen Eintragen der

---

[1] *Compt. rend.* **82** (1876), 271, 1182.
[2] *Ber.* **48** (1915) 697.
[3] *J. pr. Chem.* [2] **27** (1883), 49.

konzentrierten Lösungen von Na_2WO_4 bzw. K_2WO_4 in siedende konzentrierte Essigsäure. Das Kaliumtriwolframat geht nach LEFORT bei weiterer Einwirkung von Essigsäure rasch in Hexawolframat $K_3H_3W_6O_{21}$ (s. oben Reaktion IV) über. Das Natriumhexawolframat $Na_2O \cdot 4WO_3 \cdot 10H_2O = Na_3HW_6O_{20} \cdot 14H_2O$[1] erhielt SCHEIBLER[2] durch längere Einwirkung von stark überschüssiger konzentrierter Essigsäure auf Na_2WO_4.

Nach diesen zahlreichen übereinstimmenden Angaben verschiedener Forscher erscheint eine erneute Prüfung des Verhaltens von Essigsäure gegen Wolframatlösungen fast überflüssig. Gleichwohl haben wir, um uns ein eigenes Urteil zu bilden, unter denselben Bedingungen, unter denen wir Essigsäure auf die gemischten Lösungen von WO_3 und V_2O_5 einwirken ließen, auch reine alkalische Wolframatlösungen mit Essigsäure versetzt und kristallisieren lassen. Unsere dabei gemachten Beobachtungen stehen im besten Einklang mit allen früheren.

1. Versuch. 45 g WO_3 (KAHLBAUM) wurden in heißer Kalilauge gelöst, die filtrierte, stark alkalische Lösung (etwa 400 ccm) mit 200 ccm 50%iger Essigsäure versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur kristallisieren gelassen. Als erste Kristallisation schieden sich reichliche Mengen flacher Nadeln aus; sie wurden abgesaugt und über Ätzkali und Chlorcalcium getrocknet. Die Analyse ergab, daß das Salz im wesentlichen aus Kaliumparawolframat $K_2H_4W_3O_{12} \cdot 4KHWO_4 \cdot 6H_2O$ bestand, nur war der Kaliumgehalt, wohl infolge des großen Essigsäureüberschusses etwas geringer als der berechnete.

$K_2H_4W_3O_{12} \cdot 4KHWO_4 \cdot 6H_2O$.

		Berechnet:	Gefunden:	
$3K_2O$	282.6	13.54	12.81	12.98
$7WO_3$	1624.0	77.83	77.89	77.66
$10H_2O$	180.16	8.63	—	
	2086.76	100.00		

Aus der Mutterlauge von der 1. Kristallisation schied sich ein Gemenge von flachen breiten und von feinen Nadeln aus, das im Durchschnitt 78.24% WO_3 und 11.92% K_2O enthielt und beim Umkristallisieren aus heißer verdünnter Essigsäure in Kaliumhexawolframat (-metawolframat) überging.

2. Versuch. 45 g WO_3 (KAHLBAUM) wurden in heißer verdünnter Natronlauge gelöst und die stark alkalische, heiße, filtrierte Lösung (etwa 400 ccm) mit 200 ccm 50%iger Essigsäure versetzt. Beim Stehen bei Zimmertemperatur kristallisierte nach einigen Tagen das Natriumparawolframat $Na_2H_4W_3O_{12} \cdot 4NaHWO_4 \cdot 10H_2O$ in reinen spitzen Nadeln und in guter Ausbeute aus. Es ist leichter löslich als das analoge Kalium- und Ammoniumsalz, welch letztere ziemlich schwer löslich sind.

---

[1] S. *Ber.* **48** (1915) 695.

[2] *J. pr. Chem.* **83** (1861) 304.

$Na_2H_4W_3O_{12} \cdot 4NaHWO_4 \cdot 10H_2O$.

		Berechnet:	Gefunden:
$3Na_2O$	186.0	9.02	9.11
$7WO_3$	1624.0	78.75	78.25 78.30
$14H_2O$	252.22	12.23	—
	2062.22	100.00	

Eine nennenswerte Umwandlung des Natriumparawolframates in Hexawolframat (Metawolframat) durch längere Einwirkung von Essigsäure wurde nicht beobachtet. Es scheint, daß das Kaliumsalz diese Umwandlung viel leichter erleidet als das Natriumsalz.

Lösungen von Wolframtrioxyd in starkem Ammoniak, in denen man das Vorhandensein der Monowolframate $(NH_4)_2WO_4$ und NH_4HWO_4 annehmen kann, liefern nach den Angaben in der Literatur[1] und nach unseren eigenen Beobachtungen, wenn sie Ammoniak verlieren, sei es infolge von Verdunstung, sei es durch Einwirkung von Essigsäure, Salze mit dem Verhältnis $(NH_4)_2O : WO_3 = 3 : 7$, also Parawolframat, und zwar in zwei verschiedenen Hydraten. In der Wärme, bei etwa 80—90°, entsteht ein Hydrat mit 3 Mol. H_2O, bei Temperaturen unter 60° ein Hydrat mit 6 Mol. H_2O. Ersteres kristallisiert in Platten, letzteres in Nadeln. Läßt man eine heiß bereitete Lösung unter allmählicher Abkühlung kristallisieren, so erhält man Gemenge der beiden Hydrate. Als ein derartiges Gemenge mit überwiegendem Trihydrat ist das Salz $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 6H_2O$ aufzufassen, das GIBBS[2] erhielt, als er käufliches Ammoniumwolframat in Ammoniak löste und die filtrierte, mit Essigsäure angesäuerte Lösung kristallisieren ließ.

	Berechnet für $3(NH_4)_2O \cdot 7WO_3 \cdot 3H_2O$:	Gefunden von GIBBS	Berechnet für $3(NH_4)_2O \cdot 7WO_3 \cdot 6H_2O$
WO_3	88.53	88.32	86.00
$(NH_4)_2O$	8.52	8.03	8.27
H_2O	2.95	3.64	5.73

Bei stärkerem Ammoniakverlust bzw. bei längerer Einwirkung von Essigsäure gehen diese Salze allmählich in leichtlösliches Hexawolframat (Metawolframat) über, was sich dadurch bemerkbar macht, daß man die Lösungen stark eindampfen kann, ohne daß Kristallisation eintritt. Eine Lösung von Wolframsäure in Ammoniak, die mit Essigsäure angesäuert worden war und uns als gesättigte Ammoniumparawolframatlösung für verschiedene Versuche dienen sollte,

[1] Siehe GMELIN-KRAUTS Handb. d. anorg. Chemie, 7. Aufl., Bd. III, Abt. 1, S. 741—743.

[2] *Proc. Am. Acad.* **15**, 1; *J. B.* **1880**, 341.

enthielt nach mehrmonatigem Stehen keine durch Säuren fällbare Wolframsäure mehr, war also in eine reine Hexawolframat-(Metawolframat-)lösung übergegangen.[1]

3. Versuch. 15 g WO_3 wurden unter Erwärmen in der hinreichenden Menge Ammoniak gelöst, und die filtrierte Lösung über konzentrierter Schwefelsäure unter vermindertem Druck bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen. Schöne, glänzende, nadelförmige Prismen.

$(NH_4)_2H_4W_3O_{12}\cdot 4NH_4HWO_4\cdot 2H_2O$.

		Berechnet:	Gefunden:	
$3(NH_4)_2O$	156.24	8.27	8.13	
$7WO_3$	1624.0	86,00	86.21	85.93
$6H_2O$	108.1	5.73	5.06	
	1888.34	100.00	100.00	

4. Versuch. 15 g WO_3 wurden auf dem Wasserbade in Ammoniak gelöst, der Überschuß an Ammoniak vertrieben, die filtrierte klare Lösung mit Essigsäure angesäuert und bei etwa 85° zur Kristallisation gebracht. Es schieden sich einheitliche, plattenartige Kristalle ab, die abgesaugt und über Ätzkali und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurden.

$(NH_4)_2H_2W_3O_{11}\cdot 4NH_4HWO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:
$3(NH_4)_2O$	156.24	8.52	8.45
$7WO_3$	1624.0	88.53	88.44
$3H_2O$	54.05	2.95	3.11
	1834.29	100.00	100.00

5. Versuch. 15 g WO_3 wurden in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak durch Kochen vertrieben und die Lösung auf dem Wasserbade bei 50—60° zur fraktionierten Kristallisation eingedunstet. Es wurden drei Kristallisationen erhalten und lufttrocken analysiert. Alle drei bestanden aus einheitlichen nadelförmigen Kriställchen.

$(NH_4)_2H_4W_3O_{12}\cdot 4NH_4HWO_4\cdot 2H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I	II	III
WO_3	86.00	86.09	85.93	85.83
$(NH_4)_2O$	8.27	8.31	8.12	8.12
H_2O	5.73	5.60	5.95	6.05

6. Verusch. 30 g WO_3 wurden in Ammoniak gelöst und die filtrierte Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, bis die Kristallisation von plättchenförmigen Kristallen begann. Als bei längerem Stehen der erkalteten Lösung die Ausscheidung nadelförmiger Kristalle begann, wurde die erste Kristallisation abgesaugt. Sie erwies sich auch bei der Analyse als ein

[1] Sie blieb auf Zusatz von Salzsäure auch bei längerem Kochen klar; Fällung trat erst ein, als sie alkalisch gemacht, erwärmt und dann mit Salzsäure versetzt wurde. Die Lösung enthielt 0.0751 g WO_3 in 10 ccm.

Gemenge der beiden obigen Hydrate mit 88.31% WO_3, 8.15% $(NH_4)_2O$ und 3.54% H_2O, entsprach also in seiner Zusammensetzung ungefähr dem oben (s. S. 202) erwähnten Salze, dem GIBBS die Formel $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 6H_2O$ zuschreibt. Durch Umkristallisieren aus wenig heißem Wasser ging unser Salz in das reine Hydrat $3(NH_4)_2O \cdot 7WO_3 \cdot 6H_2O = (NH_4)_2H_4W_3O_{12} \cdot 4NH_4HWO_4 \cdot 2H_2O$ über mit 86.13% WO_3.

Das Verhalten der alkalischen Wolframatlösungen bei steigender Einwirkung von Essigsäure ist nach dem Vorangehenden zur Genüge aufgeklärt. Vergleicht man damit das Verhalten der Vanadate unter denselben Bedingungen, so gelangt man zu folgender Übersicht:

Es enthalten bei	die Vanadatlösungen	die Wolframatlösungen
alkalischer Reaktion	Monovanadate $Me^I_3VO_4$ (farblos)	neutrale Monowolframate $Me^I_2WO_4$
neutraler Reaktion	Trivanadate $Me^I_3V_3O_9$ (farblos)	saure Monowolframate Me^IHWO_4
schwach saurer Reaktion	Hexavanadate $Me^I_4V_6O_{17}$ (gelbrot)	Parawolframate oder Verbindungen von sauren Monowolframaten mit Triwolframat $Me^I_2H_4W_3O_{12} \cdot 4Me^IHWO_4$
stark saurer Reaktion	Hexavanadat $Me^I_3HV_6O_{17}$ und $Me^I_2H_2V_6O_{17}$ (gelbrot bis braunrot)	Tri- und Hexawolframate $Me^I_2H_4W_3O_{12}$ und $Me^I_3H_3W_6O_{21}$

Die Tabelle stellt die wirklichen Verhältnisse nur in großen Zügen dar; in Wirklichkeit geht die Umwandlung der Mono- in die Tri- und Hexa-Salze mit steigender Acidität nicht sprungweise, sondern allmählich vor sich. Es stellt sich wohl stets ein von der Wasserstoffionenkonzentration abhängiges Gleichgewicht der in benachbarten Gebieten liegenden Salze ein. Immerhin erlaubt die Tabelle, Schlüsse zu ziehen auf die Natur der Verbindungen, die erhalten werden können, wenn sich Vanadate mit Wolframaten zu Verbindungen höherer Ordnung vereinigen. In alkalischen Lösungen tritt hier, wie in den meisten Fällen, keine Verbindung ein, wohl aber in neutralen und sauren Lösungen. Aus neutralen und schwach sauren Lösungen wird man Verbindungen von Tri- oder Hexavanadat mit saurem Monowolframat, aus stärker sauren Lösungen Verbindungen von Hexavanadat mit Tri- oder Hexawolframat erwarten können.

1. Verbindungen von Trivanadat mit saurem Monowolframat.

Derartige Verbindungen, die nur aus neutralen oder schwach alkalischen Lösungen erhalten werden können, sind offenbar sehr

unbeständig. FRIEDHEIM und LÖWY[1] erhielten ein hierher gehöriges Salz aus einer Lösung von 135 g Natriumparawolframat und 83 g Natriumtrivanadat (Metavanadat) in heißem Wasser. Die Lösung der beiden farblosen Salze färbte sich rotgelb, was die Bildung von Hexavanadat, anzeigt; bei der Kristallisation schied sich auch zunächst die gelbrote Verbindung von Natriumhexavanadat mit Natriumhydromonowolframat $Na_4V_6O_{17}\cdot 6\,NaHWO_4\cdot 35\,H_2O$ (s. unten) aus:

$$2\,Na_3V_3O_9 + Na_2H_2W_3O_{11}\cdot 4\,NaHWO_4 = Na_4V_6O_{17}\cdot 6\,NaHWO_4 + Na_2WO_4\,.$$

Nach dem Auskristallisieren des saueren gelbroten Salzes war die Mutterlauge basisreicher geworden und lieferte nun bei der Kristallisation das farblose Salz $7\,Na_2O\cdot V_2O_5\cdot 12\,WO_3\cdot 29\,H_2O$, das nach Farbe und Bildung zweifellos Trivanadat (Metavanadat) enthält, so daß ihm die Formel

$$Na_3V_3O_9\cdot 18\,NaHWO_4\cdot 36\,H_2O \text{ (bzw. } NaVO_3\cdot 6\,NaHWO_4\cdot 12\,H_2O)$$

zukommt.

	Na_2O	V_2O_5	WO_3	H_2O
Berechnet:	11.03	4.63	70.63	13.71
Gefunden von FRIEDHEIM u. LÖWY:	11.27	4.69	70.66	13.49
	11.48	4.83	70.54	13.24

Seine Bildung wird wiedergegeben durch die Gleichung:

$$Na_3V_3O_9 + 3[Na_2H_2W_3O_{11}\cdot 4\,NaHWO_4] + 3\,Na_2WO_4 + 3\,H_2O = Na_3V_3O_9\cdot 18\,NaHWO_4 + 6\,NaHWO_4\,.$$

Das Salz geht beim Umkristallisieren in ein vanadinärmeres, ebenfalls farbloses Salz von der Zusammensetzung $8\,Na_2O\cdot V_2O_5\cdot 14\,WO_3\cdot 60$ oder $66\,H_2O$ bezw. $NaVO_3\cdot 7\,NaHWO_4\cdot 28$ oder $30\,H_2O$ über. Es erinnert in seiner Zusammensetzung und Bildung an die Stannatvanadate.

2. Verbindungen von Hexavanadat mit saurem Monowolframat $\mathbf{Me^I_4V_6O_{17}\cdot 6\,Me^IHWO_4\cdot n\,H_2O}$.

sind die Vanadatwolframate von der empirischen Formel $5\,Me^I_2O\cdot 3\,V_2O_5\cdot 6\,WO_3\cdot x\,H_2O$. Sie werden aus ganz schwach sauren Lösungen erhalten und sind ihrem Gehalt an Hexavanadat entsprechend gelbrot

[1] *Z. anorg. Chem.* **6** (1894), 15.

gefärbt; die Wolframsäure darin ist durch Säuren fällbar. Das Natriumsalz

$$Na_4V_6O_{17}\cdot 6\,NaHWO_4\cdot 35\,H_2O$$

wurde, wie oben beschrieben, von FRIEDHEIM und LÖWY dargestellt.

Wir haben ein etwas wasserärmeres Salz folgendermaßen erhalten:

7. Versuch. 9.1 g V_2O_5 ($^1/_{20}$ Mol) und 23.2 g WO_3 ($^1/_{10}$ Mol) wurden in heißer verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit Essigsäure angesäuert, einige Zeit gekocht und filtriert. Beim Abkühlen in einer Kältemischung schied sich aus der Lösung ein Gemisch von feinen hellgelben Kristallen und farblosen Plättchen aus. Das dunkelrote Filtrat davon lieferte bei der Kristallisation bei Zimmertemperatur wolframsäurefreies Natriumhexavanadat $Na_4V_6O_{17}\cdot 14\,H_2O$; das Filtrat von diesem zuerst Natriumacetat, dann orangefarbenes Vanadatwolframat in einer ziemlich starken Kruste. Die beiden Salze wurden mechanisch möglichst vollständig voneinander getrennt, dann wurden die orangegelben Krusten aus möglichst wenig lauwarmem Wasser umkristallisiert. Es wurden so vollkommen einheitliche, aber schlecht ausgebildete orangerote Kristalle erhalten, die beim Aufbewahren ohne Wasserverlust, vielleicht infolge einer intramolekularen Umlagerung, trüb wurden. Bei einem zweiten Versuch mit denselben Mengen V_2O_5 und WO_3, bei dem die essigsaure Lösung nicht in einer Kältemischung abgekühlt, sondern bei Zimmertemperatur der Kristallisation überlassen wurde, wurde das gleiche Salz erhalten (II).

$Na_4V_6O_{17}\cdot 6\,NaHWO_4\cdot 32\,H_2O.$

		Berechnet:	Gefunden:			
			I			II
$5\,Na_2O$	310.0	10.77	10.66	11.05	10.88	10.92
$3\,V_2O_5$	546.0	18.97	18.77	18.60	19.14	18.91
$6\,WO_3$	1392.0	48.36	48.86	48.95	48.41	48.03
$35\,H_2O$	630.5	21.90	—	—	—	—
	2878.5	100.00				

Durch Umsetzung der Lösung des Natriumhexavanadatmonowolframates mit Kaliumchlorid haben FRIEDHEIM und LÖWY die Mischsalze

$$(Na,K)_4V_6O_{17}\cdot 6\,(Na,K)HWO_4\cdot 21\,H_2O$$

und

$$(K,Na)_4V_6O_{17}\cdot 6\,(K,Na)HWO_4\cdot 18\,H_2O$$

erhalten. Wir haben das reine Kaliumsalz

$$K_4V_6O_{17}\cdot 6\,KHWO_4\cdot 7\,H_2O$$

folgendermaßen dargestellt:

8. Versuch. 92.8 g WO_3 ($^4/_{10}$ Mol) und 36.4 g V_2O_5 ($^2/_{10}$ Mol) wurden in Kalilauge gelöst, die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert und der Kristallisation überlassen. Es

schieden sich schöne gelbrote Kristalle in festsitzenden Krusten ab; sie waren durch kleine dunkelrote Kriställchen verunreinigt, von denen sie sich auf mechanischem Wege nicht trennen ließen (die dunkelroten Kriställchen enthielten durch Säuren nicht fällbare Wolframsäure). Zur Reinigung wurden die gelbroten Kristalle aus Wasser von Zimmertemperatur umkristallisiert.

$K_4V_6O_{17} \cdot 6KHWO_4 \cdot 7H_2O$.

		Berechnet:	Gefunden:	
$5K_2O$	471.0	18.19	17.95	18.06
$3V_2O_5$	546.0	21.09	21.33	21.11
$6WO_3$	1392.0	53.76	53.75	54.11
$10H_2O$	180.16	6.96	—	—
	2589.16	100.00		

3. Verbindungen von Hexavanadat mit Triwolframat $Me^I_4V_6O_{17} \cdot 4\,Me^I_2H_2W_3O_{11} \cdot n\,H_2O$.

sind die Vanadatwolframate von der empirischen Formel $2Me^I_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4WO_3 \cdot xH_2O$; sie entstehen in stärker sauren Lösungen, in denen das Monowolframat größtenteils zu Triwolframat polymerisiert ist. Ihrem Gehalt an Hexavanadat verdanken sie ihre gelbrote Farbe. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich. Auf Zusatz von Salzsäure scheiden sie Wolframsäure ab.

Das Ammoniumsalz

$$(NH_4)_4V_6O_{17} \cdot 4(NH_4)_2H_2W_3O_{11} \cdot 6H_2O$$

wurde von Rosenheim[1] unter der Formel $8(NH_4)_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot 16WO_3 \cdot 13H_2O$ beschrieben; er erhielt es durch Kochen einer Lösung von saurem Ammoniumwolframat mit Vanadinpentoxydhydrat in orangeroten, nicht sehr gut ausgebildeten Kristallen, die leicht verwittern.

	$(NH_4)_2O$	V_2O_5	WO_3	H_2O
Berechnet	8.18	14.29	72.82	4.71
Gefunden von Rosenheim .	8.43	14.68	71.78	5.11

Ein anderes Hydrat

$$(NH_4)_4V_6O_{17} \cdot 4(NH_4)_2H_2W_3O_{11} \cdot 8H_2O$$

wurde in orangeroten, rhomboedrischen Kristallen von Friedheim und Löwy[2] erhalten; sie kochten eine Lösung von Ammoniumparawolframat mit Ammoniumtrivanadat. Infolge von Hydrolyse und des Entweichens von Ammoniak beim Kochen wurde die Lösung sauer und das Trivanadat ging als gelbrotes Hexavanadat in Lösung.

---

[1] *Ann.* **251** (1889), 197.

[2] *Z. anorg. Chem.* **6** (1894), 24.

Wir erhielten das gleiche Salz, als wir auf eine Lösung von Vanadinpentoxyd und Wolframtrioxyd in Ammoniak Essigsäure einwirken ließen.

9. Versuch. 4.55 g V_2O_5 ($^1/_{40}$ Mol) und 23.2 g WO_3 ($^1/_{10}$ Mol) wurden in der hinreichenden Menge heißen verdünnten Ammoniaks gelöst, die Lösung mit Essigsäure deutlich sauer gemacht, filtriert und zur Kristallisation stehen gelassen. Es schieden sich zuerst kleine Plättchen und Nadeln aus, dann große tafelige gelbrote Kristalle. Die Mutterlauge wurde nun entfernt und das Kristallgemenge mit kaltem Wasser ausgezogen. Die großen Kristalle gingen in Lösung und wurden daraus beim Verdunsten in reinem Zustande erhalten.

$$(NH_4)_4V_6O_{17} \cdot 4(NH_4)_2H_2W_3O_{11} \cdot 8H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden von Hecht		von Fiedheim und Löwy
			I	II[1]	
V_2O_5	182.0	14.15	14.32	13.98	14.12
$4WO_3$	928.0	72.15	72.22	72.40	72.03
$2(NH_4)_2O$	104.16	8.10	8.05	—	8.15
$4H_2O$	72.06	5.60	—	—	—
	1286.22	100.00			

Das Kaliumsalz

$$K_4V_6O_{17} \cdot 4K_2H_2W_3O_{11} \cdot 20H_2O$$

wurde von Rosenheim analog wie das Natriumhexavanadat-4-triwolframat durch Kochen von Kaliumparawolframatlösung mit Vanadinpentoxydhydrat dargestellt. Wir haben das etwas wasserärmere Salz

$$K_4V_6O_{17} \cdot 4K_2H_2W_3O_{11} \cdot 18H_2O$$

durch Einwirkung von Essigsäure auf Lösungen von Vanadinpentoxyd und Wolframtrioxyd in Kalilauge wiederholt erhalten.

10. Versuch. 23.2 g WO_3 ($^1/_{10}$ Mol) und 4.55 g V_2O_5 ($^1/_{40}$ Mol) wurden in heißer verdünnter Kalilauge gelöst, die filtrierte Lösung mit Essigsäure angesäuert, konzentriert und in einer Kältemischung abgekühlt. Während die Flüssigkeit ständig gerührt wurde, schieden sich kleine orangefarbene, anscheinend einheitliche Plättchen ab (Präparat I), die umkristallisiert und analysiert wurden [nach dem Umkristallisieren orangefarbene Kristalle, in denen man einzelne winzige dunkelrote Kriställchen beobachten konnte, deren Zahl aber so gering war, daß sie auf die Zusammensetzung der Hauptmenge keinen merklichen Einfluß haben konnten (Analyse I)].

Die Mutterlauge von Präparat I schied bei weiterem Stehen bei Zimmertemperatur ein Gemenge von zwei Salzen aus: kleine dunkelrote Nädelchen und große, gut ausgebildete, anscheinend rhombische Kristalle. Nach einigem Stehen wurde die Mutterlauge abgegossen und die großen Kristalle auf einem Tonteller mechanisch von den anhaftenden kleinen befreit (Analyse II). Die filtrierte

[1] Aus der Mutterlauge von der ersten Kristallisation erhalten.

Mutterlauge wurde mit einem der großen Kristalle weiterhin stehen gelassen; es schieden sich wieder orangefarbene große Kristalle (Analyse III) untermischt mit den kleinen dunkelroten aus.

$K_4V_6O_{17} \cdot 4K_2H_2W_3O_{11} \cdot 18H_2O$.

		Berechnet:	Gefunden:			
			I	II	III	IV*
$3V_2O_5$	546.0	12.72	13.13	13.32 12.84	12.81	12.92
$12WO_3$	2784.0	64.87	64.27	64.23 64.19	65.50	64.20
$6K_2O$	565.2	13.17	13.13	13.43 13.20	13.34	13.13
$22H_2O$	396.35	9.24	9.47	9.02 9.77	8.35	9.75
	4291.55	100.00	100.00	100.00 100.00	100.00	100.00

* 11. Versuch. 23.2 g WO_3 ($^1/_{10}$ Mol) und 9.1 g V_2O_5 ($^1/_{20}$ Mol) wurden in heißer verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung mit Essigsäure angesäuert, längere Zeit gekocht, filtriert und dann zur Kristallisation stehen gelassen. Es schieden sich wiederum schöne große orangegelbe Kristalle neben geringen Mengen kleiner dunkelroter Nadeln aus. Die ersteren wurden aus möglichst wenig lauwarmem Wasser umkristallisiert. Analyse s. oben unter IV.

Das Natriumsalz

$$Na_4V_6O_{17} \cdot 4Na_2H_2W_3O_{11} \cdot 38H_2O$$

ist von ROSENHEIM wie das analoge Ammonium- und Kaliumsalz dargestellt und unter der Formel $8Na_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot 16WO_3 \cdot 57H_2O$ beschrieben worden. Wir haben durch Ansäuern einer Lösung von 4 Mol. WO_3 und 1 Mol. V_2O_5 in Natronlauge das etwas wasserreichere Salz

$$Na_4V_6O_{17} \cdot 4Na_2H_2W_3O_{11} \cdot 40H_2O$$

erhalten.

12. Versuch. 4.56 g V_2O_5 ($^1/_{40}$ Mol) und 23.2 g WO_3 ($^1/_{10}$ Mol) in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Essigsäure angesäuert, längere Zeit unter gleichzeitiger Konzentration gekocht. Die heiß filtrierte Lösung wurde in einer Kältemischung abgekühlt und schied dabei lebhaft gelb gefärbte Kristalle aus. Da diese sich unter dem Mikroskop als mit wenigen kleinen weißen Plättchen untermischt erwiesen, wurden sie aus wenig warmem Wasser umkristallisiert; es wurden so große orangefarbene Kristalle erhalten.

$Na_4V_6O_{17} \cdot 4Na_2H_2W_3O_{11} \cdot 40H_2O$.

		Berechnet:	Gefunden:	
$6Na_2O$	372.0	8.27	8.34	8.40
$3V_2O_5$	546.0	12.15	12.55	12.41
$12WO_3$	2784.0	61.94	61.80	62.03
$44H_2O$	792.7	17.64	—	—
	4494.7	100.00		

Das Bariumsalz

$$Ba_2V_4O_{17} \cdot 4BaH_2W_3O_{11} \cdot 30 \text{ oder } 35H_2O$$

wurde von ROSENHEIM und von FRIEDHEIM und LÖWY durch Umsetzen der Lösung des analogen Natriumsalzes mit Bariumchlorid in gelbroten, in Wasser löslichen rhombischen Kristallen erhalten.

4. Verbindungen von Hexavanadat mit Hexawolframat $Me^{I}_2H_2V_6O_{17} \cdot 2\,Me^{I}_3H_3W_6O_{21} \cdot n\,H_2O$.

Derartige Verbindungen sind die kleinen, dunkelroten Kriställchen, die sich stets neben den Hexavanadat-Triwolframaten in geringer Menge bilden und schon von ROSENHEIM beobachtet wurden. Ihre Menge ist allerdings meist so gering, daß sie nicht zur Analyse ausreicht. Bei der Einwirkung von Säuren auf Wolframate, also auch bei der Darstellung der Hexavanadat-Triwolframate, wird je nach der Dauer und dem Grade der Einwirkung stets mehr oder weniger Hexawolframat (Metawolframat) gebildet; die Bedingungen für die Bildung von Verbindungen zwischen Hexavanadat und Hexawolframat sind also gegeben.

Daß die kleinen dunkelroten Kristalle neben Hexavanadat tatsächlich Hexawolframat enthalten, hat schon FRIEDHEIM[1] festgestellt und konnte von uns bestätigt werden. Die darin enthaltene Wolframsäure wird wie die Hexawolframsäure (Metawolframsäure) erst nach längerem Kochen durch Salzsäure gefällt, oder wenn man die Lösung zuerst alkalisch gemacht hat. FRIEDHEIM zeigte auch, daß sich diese Salze aus Hexavanadat und Hexawolframat in essigsaurer Lösung synthetisch darstellen lassen. Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Formel

$$4\,Me'_2O \cdot 3\,V_2O_5 \cdot 12\,WO_3 \cdot x\,H_2O,$$

also nach unserer Auffassung[2]

$$Me'_2H_2V_6O_{17} \cdot 2\,Me'_3H_3W_6O_{21} \cdot n\,H_2O.$$

Im einzelnen sind folgende Salze dargestellt und beschrieben worden[3]:

$$4(NH_4)_2O \cdot 3\,V_2O_5 \cdot 12\,WO_3 \cdot 30\,H_2O$$
$$= (NH_4)_2H_2V_6O_{17} \cdot 2(NH_4)_3H_3W_6O_{21} \cdot 26\,H_2O,$$
$$4\,K_2O \cdot 3\,V_2O_5 \cdot 12\,WO_3 \cdot 30\,H_2O = K_2H_2V_6O_{17} \cdot 2\,K_3H_3W_6O_{21} \cdot 26\,H_2O,$$
$$4\,Na_2O \cdot 3\,V_2O_5 \cdot 12\,WO_3 \cdot 38\,H_2O = Na_2H_2V_6O_{17} \cdot 2\,Na_3H_3W_6O_{21} \cdot 34\,H_2O,$$
$$4\,BaO \cdot 3\,V_2O_5 \cdot 12\,WO_3 \cdot 30\,H_2O = BaH_2V_6O_{17} \cdot Ba_3(H_3W_6O_{21})_2 \cdot 26\,H_2O.$$

---

[1] *Ber.* **23** (1890), 1516.

[2] Vgl. die Tabelle auf S. 204.

[3] Siehe GMELIN-KRAUTS Handb., Bd. III, Abt. II, S. 179ff.

Alle Salze bilden dunkelrote oder granatrote Oktaeder; die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich und schwer zur Kristallisation zu bringen, das Bariumsalz ist etwas schwerer löslich und wird deshalb durch Umsetzen der Alkalisalzlösungen mit Bariumchlorid erhalten. Auch die reinen Hexawolframate (Metawolframate) kristallisieren in oktaederähnlichen Kristallen, die reinen Alkalihexawolframate sind in Wasser ungemein leicht löslich, das Bariumhexawolframat wird durch Umsetzung der Alkalisalzlösungen mit Bariumchlorid erhalten.

Die von Rosenheim durch Einwirkung der berechneten Menge Schwefelsäure auf ein Gemenge von Bariumwolframat und Bariumvanadat mit dem Verhältnis $V_2O_5 : WO_3 = 1 : 4$ erhaltene sogenannte freie Vanadinwolframsäure $4V_2O_5 \cdot 16WO_3 \cdot 41H_2O$ entspricht in ihrer Zusammensetzung ziemlich genau der Formel

$$H_4V_6O_{17} \cdot 2H_4W_6O_{20} \cdot 24H_2O\,.$$

Friedheim hält aber die bei Wiederholungen des Versuches erhaltenen Produkte nur für Gemenge von Hexawolframsäure (Metawolframsäure) und löslicher Vanadinsäure.

Wir haben eine Reihe von Versuchen zur Darstellung der Hexavanadat-Hexawolframate ausgeführt, indem wir essigsarue Lösungen, die Hexavanadat und Hexawolframat in verschiedenen Molekularverhältnissen enthielten, zur Kristallisation eindampften. War mehr Vanadat vorhanden, als dem Verhältnis $V_2O_5 : WO_3 = 1 : 4$ entsprach, so kristallisierte zuerst wolframfreies Hexavanadat aus; die braunroten Lösungen ließen sich dann bis zur Sirupdicke eindampfen, ohne zu kristallisieren. Leider mußten wir die Versuche abbrechen, da Herr Hecht zum Militärdienst einberufen wurde.

Überblickt man die Verbindungen, welche Vanadinsäure und Wolframsäure enthalten, so kann man die Tatsache feststellen, daß sich je ein Molekül Hexavanadat mit je

6 Molekülen Monowolframat,
4 Molekülen Triwolframat oder
2 Molekülen Hexawolframat

vereinigt. Diese Gesetzmäßigkeit wird bei späteren Versuchen zur Erklärung der Konstitution dieser Verbindungen von Bedeutung sein.

Wir haben bisher vergeblich versucht, aus essigsauren Lösungen, die reicher an Wolframsäure waren, z. B. auf 1 Mol. Hexavanadat 24 oder 36 Mol. WO_3 enthielten, wolframsäurereichere Salze zu gewinnen. Die Lösungen lieferten bei der Kristallisation zuerst (unreines) Para- oder Triwolframat, dann Hexavanadat-Triwolframate von bekanntem Typus und schließlich wolframsäurereichere ockergelbe Produkte von wechselnder Zusammensetzung.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß die Vanadinwolframate nach ihrer Bildung, Zusammensetzung und ihren Eigenschaften Verbindungen von Vanadaten mit Wolframaten sind, wie dies früher schon FRIEDHEIM angenommen hat. Auf Grund der neuen Anschauungen über die Zusammensetzung und die Konstitution der Vanadate und Wolframate wurden jedoch die Formeln der Vanadatwolframate umgeändert und damit einfacher und übersichtlicher gestaltet. Besprochen und zum Teil neu dargestellt wurden folgende Salze:

$Na_3V_3O_9 \cdot 18\,NaHWO_4 \cdot 36\,H_2O$ . . . . . S. 205

$Na_4V_6O_{17} \cdot 6\,NaHWO_4 \cdot 32$ oder $35\,H_2O$ . . . . . „ 206
$K_4V_6O_{17} \cdot 6\,KHWO_4 \cdot 7\,H_2O$ . . . . . „ 206

$(NH_4)_4V_6O_{17} \cdot 4\,(NH_4)_2H_2W_3O_{11} \cdot 6$ oder $8\,H_2O$ . . . . . „ 207
$K_4V_6O_{17} \cdot 4\,K_2H_2W_3O_{11} \cdot 18$ oder $20\,H_2O$ . . . . . „ 208
$Na_4V_6O_{17} \cdot 4\,Na_2H_2W_3O_{11} \cdot 38$ oder $40\,H_2O$ . . . . . „ 209
$Ba_2V_6O_{17} \cdot 4\,BaH_2W_3O_{11} \cdot 30$ oder $35\,H_2O$ . . . . . „ 209

$(NH_4)_2H_2V_6O_{17} \cdot 2\,(NH_4)_3H_3W_6O_{21} \cdot 26\,H_2O$ . . . . . „ 210
$K_2H_2V_6O_{17} \cdot 2\,K_3H_3W_6O_{21} \cdot 26\,H_2O$ . . . . . „ 210
$Na_2H_2V_6O_{17} \cdot 2\,Na_3H_3W_6O_{21} \cdot 34\,H_2O$ . . . . . „ 210
$BaH_2V_6O_{17} \cdot Ba_3(H_3W_6O_{21})_2 \cdot 26\,H_2O$ . . . . . „ 210

München, Chemisches Laboratorium der kgl. bayr. Akademie der Wissenschaften, im April 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. April 1915.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Geophysik der Carnegie-Institution in Washington. Nr. 25.

Das ternäre System: Calciumoxyd-Aluminiumoxyd-Silicium-*2*-oxyd.

Von G. A. Rankin.

Optische Untersuchungen von Fred. E. Wright.[1]

Mit 19 Figuren im Text.

Einleitung.

Die Stabilitätsbeziehungen des ternären Systemes: Calciumoxyd-Aluminiumoxyd-Silicium-*2*-oxyd festzustellen, ist nicht nur aus rein wissenschaftlichen Gesichtspunkten von Bedeutung, sondern auch wegen der Beziehungen mancher auf diese Weise aufgefundenen Tatsachen zu geologischen Fragen, sowie zu dem Problem der Natur der Portland-Zement-Klinker. Es sind bereits viele Arbeiten über diesen Gegenstand veröffentlicht worden, in der Hauptsache ist aber das bekannt gewordene Material noch lückenhaft und nicht ausreichend, die großen allgemeinen Fragen, um die es sich handelt, vollständig zu lösen. Die vorliegende Untersuchung ging darauf hinaus, das fragliche System ziemlich vollständig zu behandeln, um seine Gleichgewichtsbeziehungen sicherzustellen. Zu diesem Zweck haben wir alle möglichen Verbindungen, die sich in den trockenen Schmelzen der drei Oxyde: Calciumoxyd, Aluminiumoxyd, Silicium-*2*-oxyd bilden, bestimmt, wobei wir insbesondere diejenigen studierten, die in Gegenwart von Flüssigkeit stabil sind; dies bedingt die Messung der Schmelzpunkte oder Dissoziationstemperaturen und die Bestimmung der invarianten Punkte, der Grenzkurven (monovariante Systeme) und der Stabilitätsfelder (divariante Systeme) bei den verschiedenen Verbindungen.

Auf den folgenden Seiten legen wir eine Gesamtübersicht über die durchgeführten Untersuchungen vor; wir glauben, es ist der erste durchgreifende Versuch, alle Verbindungen — binäre sowohl wie ternäre — festzustellen, die nur aus Calciumoxyd, Aluminium-

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

oxyd und Sicilium-2-oxyd bestehen, sowie die wechselseitigen Beziehungen dieser Verbindungen, von denen viele natürlich bereits synthetisch von anderen dargestellt worden sind. Die erhaltenen Daten werden bei einer Besprechung über Natur und Konstitution der Portland-Zement-Klinker und über die Bildung gewisser natürlicher Mineralien aus dem Magma verwendet.

Drei Arbeiten über dieses System sind bereits aus diesem Laboratorium hervorgegangen. Die ersten beiden beschäftigten sich mit den binären Systemen[1], während in der dritten[2] vorläufig die ternären Quintupelpunkte und Grenzkurven festgelegt und die erhaltenen Beziehungen zu einer Besprechung der Konstitution der Portland-Zement-Klinker verwendet wurde. In der vorliegenden Arbeit können wir die Lage der eutektischen und Quintupelpunkte sowie der Grenzkurven näher angeben und ebenso die entsprechenden Temperaturen mitteilen. Wegen der großen Anzahl von Daten ist es nicht möglich, in einer Arbeit von dieser Art mehr als die Mittelwerte, die aus einer großen Anzahl von Bestimmungen der verschiedenen Punkte erhalten wurden, mitzuteilen.

Die Komponenten und die binären Systeme.

Es wird zweckmäßig sein, eine kurze Übersicht über die bei der Untersuchung der binären Systeme erhaltenen Resultate zu geben, einerseits damit wir die Schlüsse klar vor uns haben, auf denen diese Untersuchung begründet ist, und andererseits weil verbesserte Methoden zur Schmelzpunktbestimmung für einige Punkte neue Temperaturwerte geliefert haben.

Die drei Komponenten: Calciumoxyd, Aluminiumoxyd, Silicium-2-oxyd.

Calciumoxyd, CaO. Der Schmelzpunkt von reinem Calciumoxyd ist neuerdings von KANOLT[3] zu 2570° bestimmt worden. KANOLT benutzte einen Graphitofen und wandte besondere Vorsichtsmaßregeln an, um eine Verunreinigung der Schmelze zu verhindern. Es

[1] Die Kalk-Silicium-2-oxydreihe der Mineralien, A. L. DAY, E. S. SHEPHERD, F. E. WRIGHT, *Amer. Journ. Sci.* (4) **22** (1906), 265. — Die binären Systeme von Aluminiumoxyd mit Silicium-2-oxyd, Kalk und Magnesia, E. S. SHEPHERD, G. A. RANKIN, F. E. WRIGHT, *Amer. Journ. Sci.* (4) **28** (1909), 293.

[2] Vorläufiger Bericht über das ternäre System $CaO—Al_2O_3—SiO_2$, eine Untersuchung über die Konstitution der Portland-Zement-Klinker, E. S. SHEPHERD, G. A. RANKIN, F. E. WRIGHT, *J. Ind. Eng. Chem.* **3** (1911), 211—221.

[3] *J. Wash. Acad. Sci.* **3** (1913), 315.

ist schwierig festzustellen, welche Genauigkeit dieser Messung zukommt, jedenfalls ist sie die beste, die zurzeit vorhanden ist. Bisher sind keine Andeutungen über die Existenz einer zweiten Form bekannt geworden.

Gut entwickelte Kristalle von Kalk wurden nur aus verhältnismäßig großen Schmelzen von reinem Calciumoxyd erhalten. Die Kristalle sind farblos oder schwach gelb, durchsichtig, und wurden nur in unveränderten Würfeln des isometrischen Systemes beobachtet. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach dem Würfel (100). Die Kristalle sind isotrop; gelegentlich zeigen die größeren Individuen optische Anomalien, die wahrscheinlich auf innere Spannungen zurückzuführen sind. Bei den Präparaten erscheint das freie Caliciumoxyd gewöhnlich in feinen isotropen Körnern, die meist abgerundeten Umriß und sehr hohes Brechungsvermögen besitzen (etwa 1.83). Die Körner sind leicht zu erkennen, selbst wenn sie nur einen Durchmesser von wenigen Tausendsteln Millimeter haben.

Aluminiumoxyd, Al_2O_3.[1] Künstlicher Korund. Der Schmelzpunkt von Aluminiumoxyd ist von KANOLT[2] zu 2050° bestimmt worden. Die optischen Eigenschaften des künstlichen Korunds stimmen gut mit denen des natürlichen Minerales überein. Aus einer Schmelze von reinem Aluminiumoxyd kristallisierte Körner zeigen nur selten Kristallbegrenzung; sie sind abgerundet und haben einen Durchmesser von weniger als 0.05 mm. Kleine Lufthöhlungen in den Körnern sind reichlich und charakteristisch. Die Härte ist 9. Die Brechungsindizes sind $\omega_{Na} = 1.768 \pm 0.003 : \varepsilon_{Na} = 1.760 \pm 0.003$; die Doppelbrechung ist ziemlich schwach, etwa 0.009. Die Kristalle sind einachsig und optisch negativ. Aus Gemischen kristallisiert es gewöhnlich in dünnen, scharf begrenzten hexagonalen Platten.

Silicium-2-oxyd, SiO_2. Eine ausgedehnte Untersuchung über die Stabilitätsbeziehungen der verschiedenen Kristallformen von SiO_2 ist in diesem Laboratorium von C. N. FENNER[3] ausgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind kurz folgende:

---

[1] Eine zweite Form von Aluminiumoxyd ist neuerdings bei Arbeiten über das ternäre System CaO—AlO—MgO aufgefunden worden. Eine vollständige Beschreibung derselben soll erfolgen, wenn diese Untersuchung veröffentlicht wird.

[2] *J. Wash. Acad. Sci.* **3** (1913), 315.

[3] *Amer. Journ. Sci.* (4) **36** (1913), 331.

Umwandlung	Temperatur	Bemerkungen
α-Quarz—β-Quarz	575°	Schnell, umkehrbar.
β-Quarz—β_2-Tridymit	870° ± 10°	Sehr träge, umkehrbar.
β_2-Tridymit—β-Cristobalit . .	1470° ± 10°	Sehr träge, umkehrbar.
α-Tridymit—β-Tridymit . . .	117°	Schnell, umkehrbar.
β_1-Tridymit-β_2-Tridymit . . .	163°	Schnell, umkehrbar.
α-Cristobalit—β-Cristobalit . .	270° – 275°	Schnell, umkehrbar; Temp. hängt von der Vorbehandlung ab. In Gegenwart eines Flußmittels bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen geht er langsam in Chalcedon, Tridymit oder Quarz über.

Der Schmelzpunkt von Cristobalit liegt bei etwa 1625°, der des metastabilen Quarzes bei 1470°. Neuere Untersuchungen von N. L. Bowen[1] in diesem Laboratorium haben gezeigt, daß die Schmelztemperatur von Cristobalit unter gewissen Bedingungen beträchtlich über 1625° liegt, und daß wahrscheinlich die Schmelztemperatur, ebenso wie die Umwandlungstemperatur wechselnd ist, so daß sich Cristobalit in dieser Beziehung wie die feste Lösung zweier Komponenten verhält.

Die bei niedrigen Temperaturen auftretenden Formen sind: α-Quarz, α-Tridymit, α-Cristobalit und Chalcedon.

Die Kristalle von α-Quarz aus Schmelzen von Natriumwolframat haben nur selten eine Länge von mehr als 0.1 mm; sie sind doppelt vom Einheitsprisma und Rhomboeder als Grenzflächen begrenzt. Die Kristalle sind hexagonal und gleichen in jeder Beziehung den natürlichen Quarzkristallen. Brechungsindizes für Natriumlicht $\omega_{Na} = 1.544$; $\varepsilon_{Na} = 1.553$; Doppelbrechung etwa 0.01. Die Kristalle sind einachsig und optisch positiv.

α-Tridymit-Kristalle treten in kryptokristallinen Aggregaten von hexagonaler Form auf. Die Brechungsindizes sind ungefähr $\alpha_{Na} = 1.469$, $\gamma_{Na} = 1.473$. Die Doppelbrechung ist außerordentlich schwach. Winkel der optischen Achsen groß. Die α-Form ist wahrscheinlich rhombisch, während die oberhalb 117° stabile β-Form hexagonal ist.

α-Cristobalit tritt gleichfalls in kryptokristallinen Aggregaten auf. Brechungsindizes: $\alpha_{Na} = 1.484$, $\gamma_{Na} = 1.487$; Doppelbrechung schwach. Das Kristallsystem ist wahrscheinlich tetragonal oder rhombisch. Die β-Form kristallisiert isometrisch.

[1] *Amer. Journ.* (4) **38** (1914), 218.

Chalcedon wurde künstlich nicht erhalten; die optischen Eigenschaften des natürlichen Minerales finden sich in den Handbüchern der mikroskopischen Petrographie.

Das System Calciumoxyd-Silicium-2-oxyd.

Wenn man Calciumoxyd und Silicium-2-oxyd miteinander erhitzt, so können sich vier verschiedene Verbindungen bilden:

1. Das Metasilicat $CaO \cdot SiO_2$;
2. die Verbindung $3CaO \cdot 2SiO_2$;
3. das Orthosilicat $2CaO \cdot SiO_2$;
4. das Trisilicat $3CaO \cdot SiO_2$.

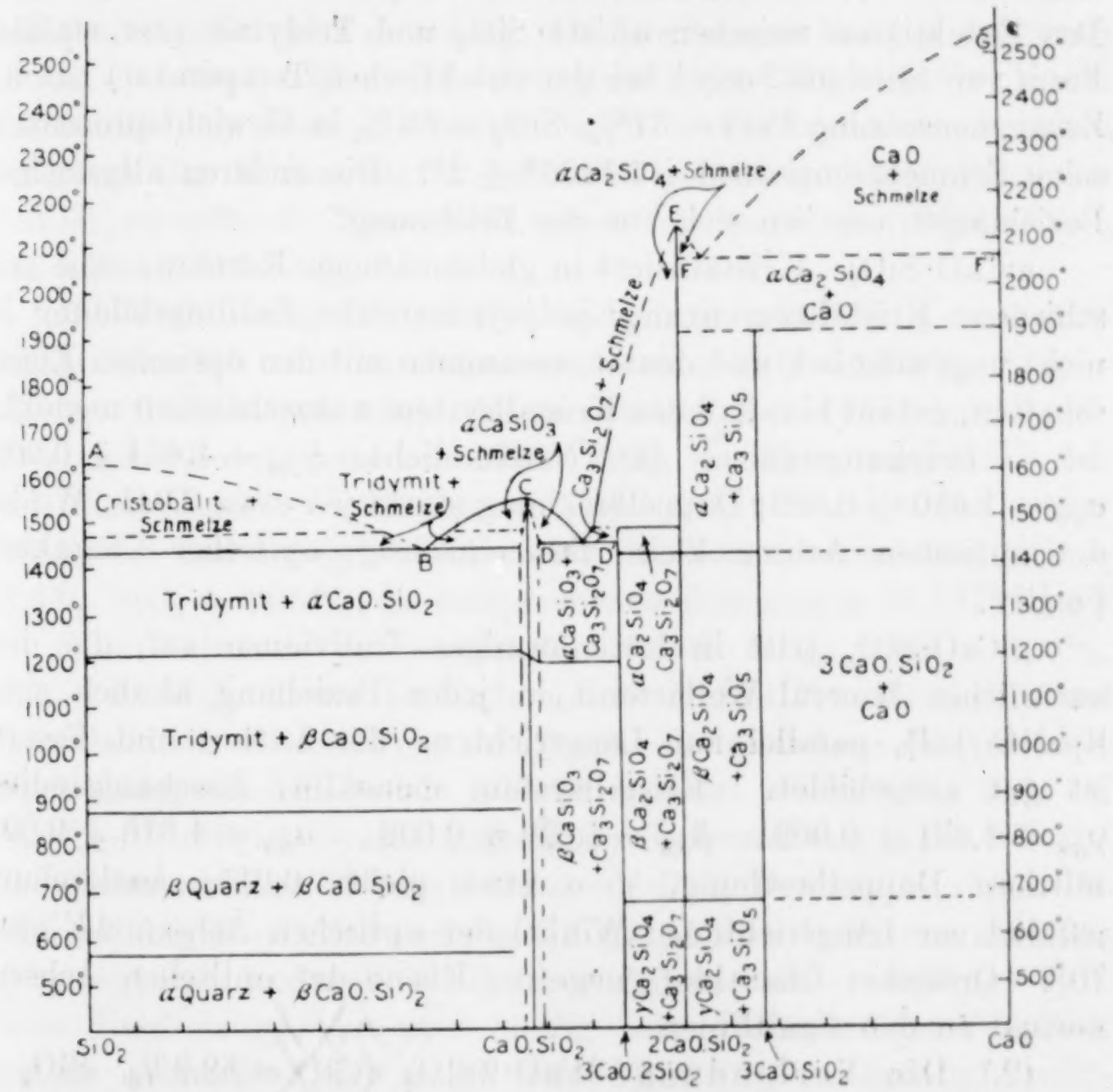


Fig. 1. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systemes $CaO—SiO_2$.

Mehrere dieser Verbindungen treten in mehr als einer Kristallform auf. Das Temperatur-Konzentrations-Diagramm dieses binären Systems ist in Fig. 1 dargestellt.

(1) Calcium-*meta*-silicat $CaO \cdot SiO_2$ ($CaO = 48.3\%$, $SiO_2 = 51.7\%$).[1] Diese Verbindung tritt in zwei verschiedenen Formen auf.

1. Als Mineral Wollastonit (β-$CaO \cdot SiO_2$), welches besonders in kontaktmetamorphischen Aureolen von Kalkstein gefunden wird und bis 1200°, dem umkehrbaren Umwandlungspunkt, stabil ist;

2. als Pseudowollastonit (α-$CaO \cdot SiO_2$), das in der Natur bisher niemals beobachtet worden ist, sondern nur in künstlichen Schmelzen und Schlacken; es ist die stabile Form zwischen 1200° und dem Schmelzpunkt $1540^0 \pm 2$. •Pseudowollastonit nimmt etwa 2% Calciumoxyd oder Silicium-2-oxyd in fester Lösung auf; derartige Zusätze verändern den Umwandlungspunkt; der Kalk erniedrigt ihn auf 1190°, während das Silicium-2-oxyd ihn auf 1210° erhöht. Das Eutektikum zwischen α-$CaO \cdot SiO_2$ und Tridymit (der stabilen Form von Silicium-2-oxyd bei der eutektischen Temperatur) hat die Zusammensetzung $CaO = 37\%$, $SiO_2 = 63\%$ in Gewichtsprozenten; seine Schmelztemperatur ist $1436^0 \pm 2^0$. Die anderen allgemeinen Beziehungen ergeben sich aus der Zeichnung.

α-$CaO \cdot SiO_2$. Kristallisiert in gleichmäßigen Körnern, ohne entschiedene Kristallbegrenzung; polysynthetische Zwillingsbildung ist nicht ungewöhnlich und deutet, zusammen mit den optischen Eigenschaften, darauf hin, daß das Kristallsystem wahrscheinlich monoklin ist. Brechungsindizes für Natriumlicht: $\gamma_{Na} = 1.654 \pm 0.002$; $\alpha_{Na} = 1.610 \pm 0.002$; Doppelbrechung stark, γ-α etwa 0.041; Winkel der optischen Achsen klein, fast einachsig; optischer Charakter: positiv.

β-$CaO \cdot SiO_2$ tritt in lattenförmigen Individuen auf, die dem natürlichen Mineral Wollastonit in jeder Beziehung ähnlich sind. Spaltbarkeit, parallel zur Längsrichtung der Latten und Fasern, ist gut ausgebildet. Kristallsystem monoklin; Brechungsindizes $\gamma_{Na} = 1.631 \pm 0.002$, $\beta_{Na} = 1.629 \pm 0.002$, $\alpha_{Na} = 1.616 \pm 0.002$, mittlere Doppelbrechung, $\gamma - \alpha$ etwa gleich 0.015; Auslöschung parallel zur Längsrichtung; Winkel der optischen Achsen $2E$ etwa 70°. Optischer Charakter: negativ; Ebene der optischen Achsen: normal zu den Spaltlinien.

(2.) Die Verbindung $3CaO \cdot 2SiO_2$ ($CaO = 58.2\%$, $SiO_2 = 41.8\%$) spaltet sich in $2CaO \cdot SiO_2$ und Flüssigkeit bei $1475^0 \pm 5^0$ und zeigt demnach keinen wahren Schmelzpunkt. In der binären

[1] Alle Zusammensetzungen sind in Gewichtsprozenten ausgedrückt, wenn nichts anderes angegeben ist.

Reihe tritt sie als primäre Phase auf der Flüssigkeitslinie nur bei Gemischen zwischen 54.5 und 55.5% Calciumoxyd auf. Sie wird am besten gebildet, wenn man ein Glas der Zusammensetzung $3CaO \cdot 2SiO_2$ etwas unter 1475° hält, bis die Kristallisation eintritt.

Diese Verbindung kristallisiert in abgerundeten, unregelmäßigen Körnern ohne bestimmte Kristallbegrenzung und ohne deutliche Spaltbarkeit. Das Kristallsystem ist wahrscheinlich rhombisch. Die Brechungsindizes sind $\gamma_{Na} = 1.650 \pm 0.002$, $\alpha_{Na} = 1.641 \pm 0.002$; die Doppelbrechung ist ziemlich schwach, $\gamma - \alpha$ etwa 0.01; Winkel der optischen Achsen groß; optischer Charakter: positiv.

Man dachte zuerst, daß diese Substanz reiner Åkermanit wäre, dessen Formel nach Vogt $4CaO \cdot 3SiO_2$ ist; aber dies Mineral kristallisiert tetragonal und einachsig mit Brechungsindizes γ von etwa 1.640, α = etwa 1.635. Die Gegenwart von Magnesia in Vogts Åkermanit mag über die beobachteten Unterschiede im optischen Verhalten der beiden Stoffe Aufschluß geben; und wenn dies der Fall ist, so sollte die Formel für reinen Åkermanit eher $3CaO \cdot 2SiO_2$ sein als $4CaO \cdot 3SiO_2$.

Die Verbindung $3CaO \cdot 2SiO_2$ bildet mit α-$CaO \cdot SiO_2$ ein eutektisches Gemisch von der Zusammensetzung CaO = 54.5%, SiO_2 = 45.5% (Gewichtsprozente); dieses schmilzt bei 1455° ± 2°. Sie bildet kein Eutektikum mit $2CaO \cdot SiO_2$; der Quadrupelpunkt, bei dem diese beiden Verbindungen stabil nebeneinander und neben Flüssigkeit und Dampf bestehen, hat die Zusammensetzung CaO = 55.5%, SiO_2 = 44.5%; die entsprechende Temperatur ist 1475° ± 5°.

(3.) Calcium-*ortho*-silicat, $2CaO \cdot SiO_2$ (CaO = 65.0%, SiO_2 = 35.0%). Diese Verbindung tritt in drei Formen α, β, γ und wahrscheinlich in einer vierten β' auf, die monotrop ist. Die bei hohen Temperaturen stabile α-Form schmilzt bei 2130° ± 20°; bei 1420° ± 2° erfährt sie eine umkehrbare Umwandlung in die β-Form, die wiederum bei 675° umkehrbar in die γ-Form übergeht. Die Umwandlung $\beta \rightarrow \gamma$ ist von einer Zunahme des Volumens um etwa 10% begleitet, wodurch die Masse in feinen Staub zersprengt wird. Diese Erscheinung, die man häufig beim Brennen von Portlandzement beobachtet, ist unter dem Namen „Verstäubung" wohlbekannt.

α-$2CaO \cdot SiO_2$ kommt in unregelmäßigen Körnern vor, die so verworren und verzwillingt liegen, daß eine zufriedenstellende Messung ihrer optischen Eigenschaften außerordentlich schwierig ist. Sie zeigen gelegentlich prismatische Entwicklung mit guter Spalt-

barkeit parallel zur Prismenachse. Zwillingsbildung ist eine charakteristische Eigenschaft; sie tritt häufig in äußerst komplizierter Form auf. Verschiedene Gruppen von Zwillingslamellen schneiden sich unter verschiedenen Winkeln und bilden auch einander durchdringende Massen, nicht unähnlich dem Mikroklin oder dem Leucit. Gelegentlich ist in einem dünnen Teilchen nur eine Gruppe polysynthetischer Zwillingslamellen vorhanden und es ist dann einem nach dem Albitgesetz verzwillingten Plagioklasschnitt ähnlich. Das Kristallsystem ist entweder monoklin oder triklin. Brechungsindizes $\alpha_{Na} = 1.715 \pm 0.002$, $\beta_{Na} = 1.720 \pm 0.003$, $\gamma_{Na} = 1.737 \pm 0.002$. Doppelbrechung ziemlich stark, etwa 0.023; Winkel der optischen Achsen groß; Ebene der optischen Achsen: fast parallel mit der Längsrichtung der Kristalle; optischer Charakter: positiv. Die Auslöschungswinkel in verzwillingten Teilen wurden bisweilen mit so hohen Werten wie $c : a' = 18^0$ beobachtet; allerdings traten kleinere Winkel häufiger auf. Die Härte liegt zwischen 5 und 6.

β-$2CaO \cdot SiO_2$ tritt in unregelmäßigen, abgerundeten Körnern, oftmals von prismatischer Gestalt, mit Spaltbarkeit parallel zur Prismenachse auf. Das Kristallsystem ist augenscheinlich rhombisch, wenngleich das Auftreten von Zwillingslamellen mit geringen Auslöschungswinkeln bis zu $c : a' = 10^0$ in einigen der Körner, die der α-Form angehören mögen, auf eine noch geringe Symmetrie deuten könnte.

Brechungsindizes: $\alpha_{Na} = 1.717 \pm 0.002$; $\gamma_{Na} = 1.735 \pm 0.002$; Doppelbrechung mittelgroß; die Interferenzfarben in den fein gepulverten Körnern gehen selten über das Blau der zweiten Ordnung hinaus; Winkel der optischen Achsen groß, optischer Charakter: positiv. Ebene der optischen Achsen parallel mit der Längenausdehnung. Die optischen Eigenschaften der α- und der β-Form sind leider so ähnlich, daß es oft außerordentlich schwierig ist, zwischen beiden zu unterscheiden. Die verwickelte Zwillingsbildung der α-Form scheint bei der β-Form nicht aufzutreten und ist augenscheinlich das beste Unterscheidungsmerkmal. Die Doppelbrechung der β-Form scheint auch etwas geringer zu sein als die der α-Form.

γ-$2CaO \cdot SiO_2$ erhält man bei der Umwandlung der β-Form beim Abkühlen nur als feines Pulver durch die oben erwähnte „Verstäubung". Sie ist farblos, von prismatischer Tracht mit vollkommener Spaltbarkeit nach der Prismenachse. Gelegentlich fand man Andeutungen von Zwillingslamellen, parallel der Spaltrichtung, die kleine Auslöschungswinkel, nicht über $c : \gamma' = 3^0$ zeigten; ge-

wöhnlich ist die Auslöschung parallel. Kristallsystem wahrscheinlich monoklin. Brechungsindizes: $\alpha_{Na} = 1.642 \pm 0.002$, $\beta_{Na} = 1.645 \pm 0.003$, $\gamma_{Na} = 1.654 \pm 0.002$; Doppelbrechung mittelgroß, etwa 0.015; Winkel der optischen Achsen 2E ungefähr 52°; Ebene der optischen Achsen normal zur Spaltrichtung; optischer Charakter: negativ. Diese Form des Orthosilicates ist leicht von der α- und β-Form durch ihre geringere Brechbarkeit zu unterscheiden, sowie durch die Lage ihrer Ebene der optischen Achsen und ihren optischen Charakter.

β'-$2CaO \cdot SiO_2$ ist eine instabile Form, die man nur erhielt durch Abschrecken einer alten hydratisierten Probe von etwa 1425°; sie konnte aus frischen Präparaten nicht erhalten werden, und wir haben sie in der Tat nur aus einem einzigen Muster gewinnen können und dann in feinen, gleichmäßigen Körnern, die augenscheinlich keine Spaltbarkeit zeigten. Der mittlere Brechungsindex ist etwa 1.715 und die Doppelbrechung sehr schwach. Interferenzfiguren sind schwierig zu erhalten wegen der Feinkörnigkeit und der schwachen Doppelbrechung; aber der optische Achsenwinkel scheint klein oder 0 zu sein, und der optische Charakter ist positiv. Die Form scheint monotrop zu sein, aber die bisher erlangten Beweise für die Existenz dieser Form sind durchaus noch nicht frei von allen Zweifeln.

4. Tricalciumsilicat $3CaO \cdot SiO_2$ ($CaO = 73.6\%$, $SiO_2 = 26.4\%$) ist bei seinem Schmelzpunkt instabil, aber ungleich der Verbindung $3CaO \cdot 2SiO_2$ tritt es nicht als primäre Phase an irgendeinem Punkt der Flüssigkeitslinie des binären Systems Kalk-Kieselsäure auf. Wenngleich es eine bestimmte binäre Verbindung ist, so wurde es doch nur als primäre Phase in einem ternären System gefunden. Sie zerfällt bei $1900° \pm 20°$ in CaO und $2CaO \cdot SiO_2$. Die Tatsache, daß diese Temperatur unterhalb der eutektischen Temperatur zwischen CaO und $2CaO \cdot SiO_2$ (2065°, Zusammensetzung 67, 5% CaO, 32.5% SiO_2) liegt, erklärt, warum $3CaO \cdot SiO_2$ nicht in Berührung mit Schmelze im binären System vorkommt.

Diese Verbindung tritt in kleinen gleichmäßigen Körnern von nicht über 0.03 mm Durchmesser auf, ist farblos und augenscheinlich ohne Spaltbarkeit. Mittlerer Brechungsindex ungefähr 1.715; Doppelbrechung sehr schwach, nicht über 0.005. Die Körner erscheinen einachsig oder zweiachsig mit kleinem Winkel der optischen Achsen; optischer Charakter: negativ. Bei gewissen Präparaten aus ternären Gemischen wurden feine Zwillingslamellen mit niedrigen Auslöschungswinkeln beobachtet an einigen der Körner, woraus hervorging, daß das Kristallsystem möglicherweise monoklin ist.

Es ist von Interesse, daß bei der Bildung dieser Verbindung aus den gemischten Oxyden bei 1400° oder 1500° zuerst Orthosilicat entsteht, das sich dann beim längeren Erhitzen mit freiem Calciumoxyd zu Tricalciumsilicat vereinigt.

Das binäre System: Aluminiumoxyd-Silicium-2-oxyd.

Das allgemeine Verhalten des Systemes Aluminiumoxyd-Silicium-2-oxyd ergibt sich aus der Zeichnung von Fig. 2. In dieser

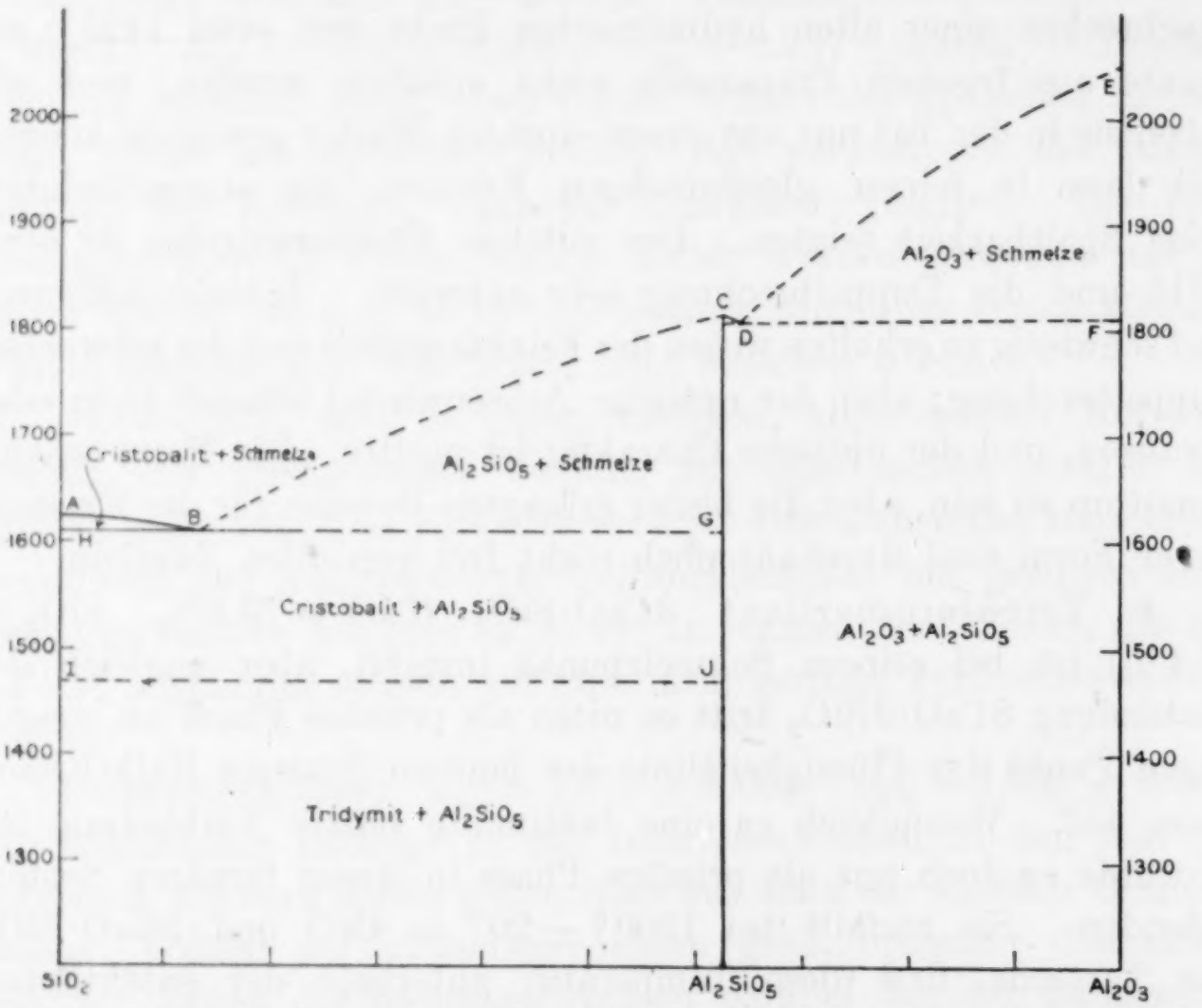


Fig. 2. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systemes Al_2O_3—SiO_2.

binären Reihe tritt nur eine Verbindung, der Sillimanit, $Al_2O_3 . SiO_2$ auf; dieser schmilzt bei $1816^0 \pm 10^0$ und bildet eutektische Gemische mit Aluminiumoxyd sowohl wie mit Silicium-2-oxyd. Das Eutektikum zwischen Sillimanit $Al_2O_3 . SiO_2$ und Al_2O_3 hat die Zusammensetzung 64% Al_2O_3, 36% SiO_2 und schmilzt bei $1810^0 \pm 10^0$. Das Eutektikum zwischen Sillimanit und Cristobalit (die einzige Form von SiO_2, die auf der Flüssigkeitslinie dieses Systemes erscheint) besteht aus 13% Al_2O_3 und 87% SiO_2; es schmilzt bei 1610^0. Zwei andere Formen von $Al_2O_3 . SiO_2$, nämlich Andalusit und Cyanit oder Disthen, kommen in der Natur vor, sind aber bisher im Labo-

ratorium nicht beobachtet worden; auch ist über ihre Beziehung zum Sillimanit nichts weiter bekannt geworden, als daß sie beim Erhitzen in diese Form übergehen. Die Erfahrungen im Laboratorium und im Felde, soweit sie vorhanden sind, zeigen, daß diese Formen in bezug auf Sillimanit monotrop sind.

Künstlicher Sillimanit kristallisiert aus der Schmelze in feinkörnigen, faserigen bis lattenförmigen Individuen, die, wie das natürliche Mineral, oft in dichten parallelen Gruppen auftreten. Endschnitte der Fasern haben rechteckigen Umriß, sind schwach doppelbrechend und löschen parallel den Diagonalen des Rechtecks aus. Im Mittelpunkt von fast jedem Schnitt ist ein kleiner Einschluß vorhanden, oft in Form eines Kreuzes, dessen Arme den Seiten parallel sind. Brechungsindizes $\alpha_{Na} = 1.638 \pm 0.003$, $\beta_{Na} = 1.642 \pm 0.003$, $\gamma_{Na} = 1.653 \pm 0.003$; sie sind merklich niedriger als die des natürlichen Minerales; Doppelbrechung mittelgroß, $\gamma - \alpha$ etwa 0.014. Der Winkel der optischen Achsen ist nicht groß. Optischer Charakter: positiv; die spitze Bisektrix liegt in der Längsrichtung der Fasern, nach welcher deutlich Spaltbarkeit vorhanden ist. Kleine Einschlüsse einer weniger brechenden isotropen Substanz (n etwa 1.530) sind fast stets in den Präparaten von künstlichem Sillimanit vorhanden; sie bestehen augenscheinlich aus Glas. Eine zufriedenstellende Erklärung für ihr Auftreten ist nicht gefunden worden; es sei denn, daß Sillimanit bei seinem Schmelzpunkt instabil ist und in Al_2O_3 und Glas zerfällt. Dies würde auch die feinen, kreuzförmigen Einschlüsse, die oben erwähnt wurden, erklären. Die Temperatur des möglichen Zerfalles liegt jedoch so hoch (über 1800°), daß keine zufriedenstellenden Methoden zur Prüfung dieser Annahme vorhanden sind.

Das binäre System: Calciumoxyd-Aluminiumoxyd.

In diesem System treten vier verschiedene Verbindungen auf, nämlich 1. Tricalciumaluminat ($3CaO.Al_2O_3$), 2. die Verbindung $5CaO.3Al_2O_3$, 3. Calciumaluminat ($CaO.Al_2O_3$) und 4. die Verbindung $3CaO.5Al_2O_3$. Verschiedene dieser Verbindungen sind dimorph. Das Konzentrations-Temperatur-Diagramm ist in Fig. 3 dargestellt.

1. Tricalciumaluminat $3CaO.Al_2O_3$ (62.2% CaO, 37.8% Al_2O_3) ist bei seinem Schmelzpunkt nicht stabil, tritt aber als primäre Phase der Flüssigkeitslinie von Gemischen der Zusammensetzung zwischen 50 bis 59% CaO und 50 bis 41% Al_2O_3 auf. Es

zersetzt sich bei $1535^0 \pm 5^0$ in CaO und Flüssigkeit; aus diesem Grund erhält man es am besten aus Glas seiner eigenen Zusammensetzung bei einer Temperatur unterhalb 1535^0. Es bildet mit der Verbindung $5CaO.3Al_2O_3$ ein eutektisches Gemisch der Zusammen-

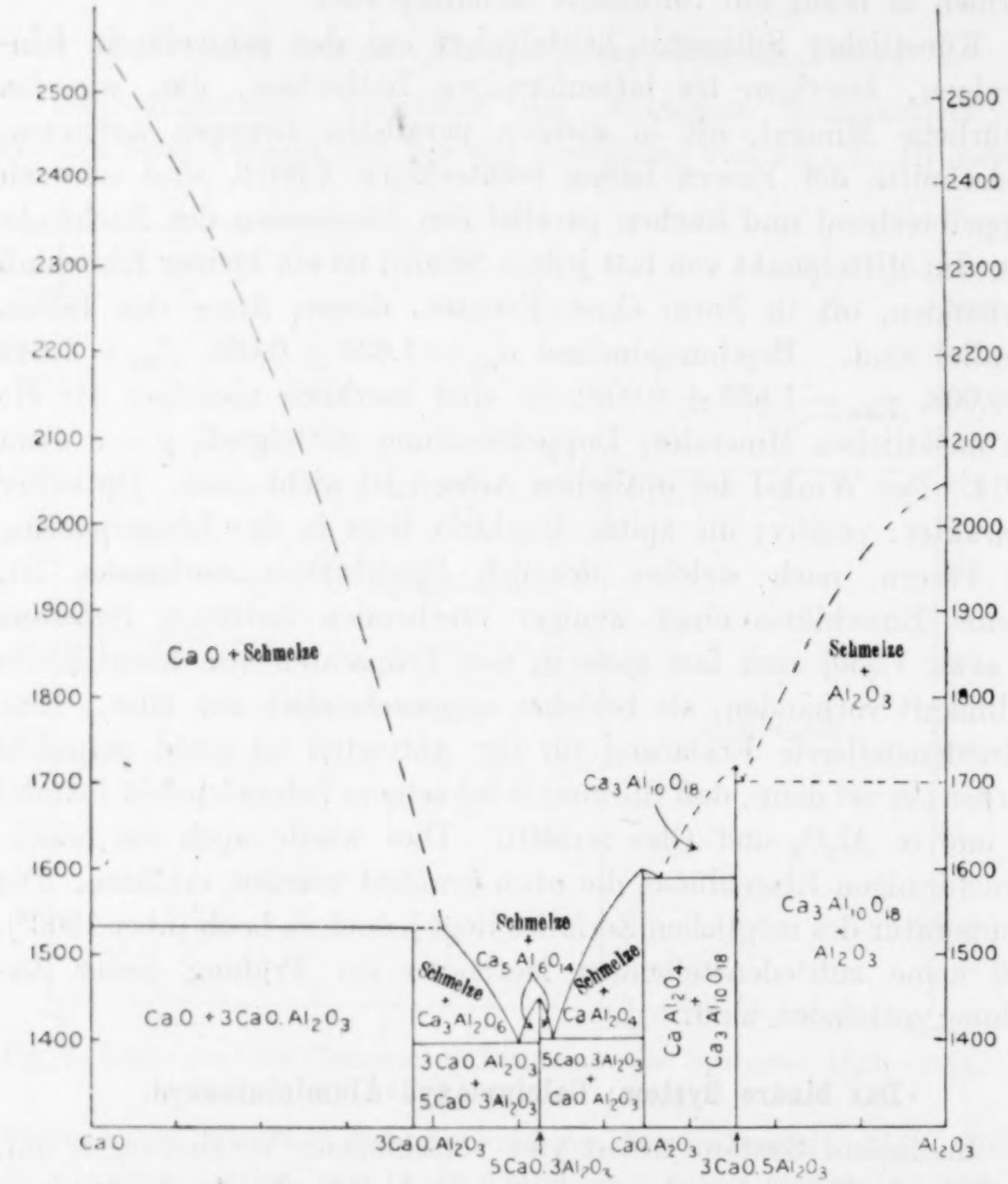


Fig. 3. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systemes $CaO—Al_2O_3$.

setzung 50% CaO, 50% Al_2O_3, das bei 1395^0 schmilzt. Es bildet kein Eutektikum mit CaO, aber das Gemisch 59% CaO, 41% Al_2O_3 ist der Quadrupelpunkt (invariant), bei dem diese beiden Verbindungen in Berührung mit Flüssigkeit und Dampf stabil sind; die Gleichgewichtstemperatur beträgt 1535^0.

Diese Verbindung kommt in gleichmäßigen farblosen Körnern von 0.1 mm und geringerem Durchmesser vor, die oft hexagonalen

oder rechteckigen Umriß haben, mit Andeutungen von unvollkommener Spaltbarkeit nach dem Oktaeder oder dem Rhombendodekaeder. Kristallsystem isometrisch. Brechungsindex $n_{Na} = 1.710 \pm 0.001$. Härte 6. Bruch muschelig. Glanz glasig. Gelegentlich wurden schwache, graue Interferenzfarben beobachtet, die augenscheinlich durch Spannungen hervorgerufen waren.

2. Die Verbindung $5CaO.3Al_2O_3$ (47.8% CaO, 52.2% Al_2O_3) kommt in zwei Formen vor, von denen I stabil ist, während II instabil und monotrop ist.

I. Die stabile Form schmilzt bei $1455^0 \pm 5^0$. Sie bildet mit der Verbindung $3CaO.Al_2O_3$ das erwähnte eutektische Gemisch und mit Calciumaluminat ein eutektisches Gemisch der Zusammensetzung 47% CaO, 53% Al_2O_3, das bei $1400^0 \pm 5^0$ schmilzt.

Die stabile Form kristallisiert in abgerundeten Körnern ohne bestimmte Kristallbegrenzung und bestimmte Spaltbarkeit. Glanz glasig; Bruch muschelig und oft unterbrochen; Härte 5. Kristallsystem isometrisch; Brechungsindex $n_{Na} = 1.608 \pm 0.001$. Der Brechungsindex vom Glas derselben Zusammensetzung ist etwa 1.662.

II. Die instabile Form hat weder einen bestimmten Schmelzpunkt, noch ein Temperaturgebiet, in dem sie wirklich stabil ist. Man erhält sie nur unter besonderen Bedingungen beim Abkühlen, und gewöhnlich ist sie nicht gut in einzelnen Kristalliten entwickelt, sondern tritt in radialen Sphäruliten oder Aggregaten von Fasern auf, die sich überlappen und oft angenähert parallel sind. Kristalltracht faserig und prismatisch; Glanz glasig; Farbe gewöhnlich schwach grün; Härte etwa 5; Kristallsystem wahrscheinlich rhombisch. Brechungsindizes $\alpha_{Na} = 1.687 \pm 0.002$, $\gamma_{Na} = 1.692 \pm 0.002$; Doppelbrechung schwach; Winkel der optischen Achsen augenscheinlich groß; Ebene der optischen Achsen und der Auslöschung sind parallel mit der Faserrichtung; optischer Charakter augenscheinlich negativ, aber schwierig zu bestimmen wegen der einander überlappenden Fasern. Die tiefer gefärbten Körner sind pleochroitisch α = blaugrün, γ = olivgrün; Absorption $\alpha > \gamma$.

3. Calciumaluminat $CaO.Al_2O_3$ (35.4% CaO, 64.6% Al_2O_3) schmilzt bei $1600^0 \pm 5^0$. Es bildet mit der Verbindung $5CaO.3Al_2O_3$ das oben erwähnte eutektische Gemisch und mit der Verbindung $3CaO.5Al_2O_3$ ein eutektisches Gemisch der Zusammensetzung 33.5 CaO, 66.5 Al_2O_3, das bei $1590^0 \pm 5^0$ schmilzt.

Es kristallisiert leicht in unregelmäßigen Körnern und oft in prismatischen bis faserigen Aggregaten. Zwillingsbildung ist eine

charakteristische Eigenschaft, besonders hervortretend auf Schnitten fast normal zur spitzen Bisektrix. Derartige Schnitte sind in verwickelter Weise in ein hexagonales Maschenwerk von ineinander eingreifenden Sechsecken geteilt, die in verschiedenen Lagen auslöschen. Spaltbarkeit parallel der Faserrichtung ist gelegentlich angedeutet. Härte etwa 6.5; Glanz glasig. Kristallsystem monoklin oder triklin, wahrscheinlich monoklin. Brechungsindizes: $\alpha_{Na} = 1.643 \pm 0.002$, $\beta_{Na} = 1.655 \pm 0.002$, $\gamma_{Na} = 1.663 \pm 0.003$; Doppelbrechung ziemlich stark, etwa 0.02. Winkel der optischen Achsen $2V = 36^0 \pm 4^0$. Optischer Charakter: negativ.

4. Die Verbindung $3CaO.5Al_2O_3$ (24.8% CaO, 75.2% Al_2O_3) kristallisiert in zwei Formen:

I ist stabil, II ist instabil und augenscheinlich monotrop gegen I.

I. Diese Form schmilzt bei $1720^0 \pm 10^0$. Sie bildet mit Calciumaluminat das oben erwähnte eutektische Gemisch und mit Aluminiumoxyd ein eutektisches Gemisch der Zusammensetzung 24% CaO, 76% Al_2O_3, das bei $1700^0 \pm 10^0$ schmilzt.

Sie kristallisiert leicht in abgerundeten farblosen Körnern, die oft Andeutung eines rechteckigen Umrisses zeigen. Spaltbarkeit schwach, wenn vorhanden. Die Härte beträgt etwa 6.5; Glanz ist glasig. Kristallsystem wahrscheinlich tetragonal. Brechungsindizes $\omega_{Na} = 1.617 \pm 0.002$, $\varepsilon_{Na} = 1.652 \pm 0.002$. Doppelbrechung stark, ungefähr 0.035; einachsig, optisch positiv. Andeutungen von zweiachsigem Charakter mit kleinem Winkel $2E$ wurden gelegentlich beobachtet. Die Interferenzfiguren sind leicht zu erhalten, selbst an Körnern, die nur 0.01 mm Durchmesser haben. Die Körner enthalten oft feine, fadenartige Einschlüsse von höherem Brechungsvermögen, schwach doppelbrechend und isotrop, die für eine zufriedenstellende Bestimmung zu fein sind. Ihre gesamte Menge ist sehr gering.

II. Die instabile Form kristallisiert gelegentlich aus der schnell abgekühlten Flüssigkeit. Sie kommt nur selten in den ternären Gemischen vor; hat keinen bestimmten Schmelzpunkt und augenscheinlich kein bestimmtes Gebiet wirklicher Stabilität. Sie wandelt sich bei hohen Temperaturen so schnell in die stabile Form um, daß völlig homogene Präparate nicht erhalten werden konnten. Kristalltracht prismatisch bis faserig mit mäßiger prismatischer Spaltbarkeit; Glanz glasig; Härte 5.5 bis 6. Kristallsystem rhombisch oder monoklin, wahrscheinlich rhombisch, wenngleich bei

einem Präparat Zwillingsbildung beobachtet wurde, die auf monokline Symmetrie deutet. Brechungsindizes: $\gamma_{Na} = 1.674 \pm 0.002$, $\beta_{Na} = 1.671 \pm 0.002$.

Anwendung der Phasenregel auf ternäre Systeme.

Es wird zweckmäßig sein, die allgemeinen Grundsätze, auf denen die experimentelle Untersuchung eines ternären Systemes beruht, auseinander zu setzen, bevor die angewandten Versuchsmethoden und die erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt werden. Das wichtigste führende Prinzip ist die Phasenregel, die natürlich auf Gemische von mineralischen Oxyden, die nur bei hohen Temperaturen flüssig sind, ebenso anwendbar ist wie auf die gewöhnlichen Lösungen. In jedem Falle ist es notwendig, die Phasenregel in der geeigneten Weise anzuwenden; in der Tat ist dies das einzige Verfahren, derartig komplizierte Fragen, wie die Untersuchung des Systemes Calciumoxyd-Aluminiumoxyd-Silicium-2-oxyd, in Angriff zu nehmen; denn in diesem System haben wir nicht weniger als 14 verschiedene Verbindungen aufgefunden, die alle ein stabiles Existenzgebiet unter bestimmten Bedingungen besitzen.

Anwendung der Phasenregel auf die Untersuchung der Gleichgewichte im System Calciumoxyd-Aluminiumoxyd-Silicium-2-oxyd.

Für Systeme, die aus Calciumoxyd, Aluminiumoxyd und Silicium-2-oxyd aufgebaut sind, lassen sich gewisse Einschränkungen vornehmen, die die Bestimmtheit der Gleichgewichtsbedingungen nicht merklich beeinflussen, dagegen die Zahl der zu betrachtenden Möglichkeiten erheblich herabsetzen.

Da die Änderung des Dampfdruckes bei diesen drei Oxyden in dem zu untersuchenden Temperaturgebiet unwichtig ist, so können wir annehmen, daß unter konstantem Druck (Atmosphärendruck) jedes System durch die Freiheitsgrade, Temperatur und Konzentration definiert ist. Die Dampfphase muß jedoch jederzeit als vorhanden betrachtet werden. Als Flüssigkeiten sind diese 3 Oxyde in allen Verhältnissen mischbar, so daß für alle Systeme nur eine flüssige Faser auftritt. Aus der experimentellen Untersuchung wissen wir, daß die verschiedenen Oxyde und ihre Verbindungen als feste Stoffe praktisch nicht mischbar sind, so daß bei der Besprechung der theoretischen Möglichkeit die feste Lösung fortgelassen werden kann.

Die Systeme, welche wir zu betrachten haben, sind demnach solche, in denen 1. der Dampfdruck des festen Stoffes und der Flüssigkeit während der Temperaturänderung wesentlich konstant bleibt, 2. nur eine flüssige Phase vorhanden ist und 3. feste Lösungen nicht gebildet werden.

Nach der Phasenregel ist $P + F = C + 2$; da demnach in diesem Falle $C = 3$, so ist die Anzahl der Phasen und Freiheitsgrade $(P + F) = 5$, so daß $F = 0$, 1 oder 2 sein kann.

Damit ein System aus drei Komponenten invariant sei, sind 5 Phasen notwendig; es sind daher zwei Systeme möglich: *S*—*S*—*S*—*S*—*V* und *S*—*S*—*S*—*L*—*V* (*S* = fest, *L* = flüssig, *V* = Dampf). Wenn das System monovariant sein soll, sind 4 Phasen notwendig. Es gibt zwei derartige mögliche Systeme: *S*—*S*—*S*—*V* und *S*—*S*—*L*—*V*. Für ein divariantes System sind 3 Phasen erforderlich, und die folgenden zwei Systeme sind möglich: *S*—*S*—*V* und *S*—*L*—*V*. Die festen Phasen können die Komponenten, binäre oder ternäre Verbindungen sein.

Aus den allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen, die sich unter den erwähnten Verhältnissen aus der Phasenregel für Systeme aus drei Komponenten ableiten lassen, kann jetzt einiges über die Natur dieser Systeme gefolgert werden.

Die Gleichgewichtsbeziehungen eines Systemes aus drei Komponenten werden am leichtesten verstanden, wenn man die Zusammensetzung in ein gleichseitiges Dreieck einträgt; derselbe Maßstab wird für die binären Systeme auf den Seiten des Dreiecks wie für das ternäre System im Innern angewendet. In einer solchen Zeichnung[1] werden die reinen Komponenten durch die Ecken des Dreiecks dargestellt, die invarianten Systeme durch Punkte (Quintupelpunkte), die monovarianten Systeme durch Linien (Grenzkurven) und die divarianten Systeme durch Felder, die vom Dreieck umschlossen werden. Alle Zusammensetzungen werden hier nach Gewichtsprozenten der Komponenten angegeben werden.

Die Einflüsse der Änderung der Variabeln (Temperatur) werden anschaulicher, wenn man ein räumliches Modell herstellt, indem man in jedem Punkt der Zeichenebene des Dreiecks senkrechte Linien errichtet, deren Länge proportional der Gleichgewichts-

---

[1] Roozeboom, *Zeitschr. phys. Chem.* **15** (1894), 13. — Bancroft, *Journ. phys. Chem.* **1** (1897), 403.

temperatur bei dieser Zusammensetzung ist.[1] Für den vorliegenden Zweck jedoch werden Projektionen der ternären Kurven auf die Ebene des Dreiecks benutzt werden.

„Ein Theorem von Van Rijn Van Alkemade dient als sehr verläßlicher Führer für die Temperaturänderungen im Innern des Dreiecks. Wenn die beiden Punkte im Dreieck, die der Zusammensetzung zweier fester Phasen entsprechen, durch eine Linie verbunden werden, so wird die Temperatur, bei der diese zwei Phasen mit Lösung und Dampf im Gleichgewicht sind, steigen, wenn die Grenzkurve sich dieser Linie nähert und wird ein Maximum erreichen beim Schnitt, wenngleich die Grenzkurve vielfach nicht mehr stabil ist, bevor dieser Punkt erreicht wird. Wenn die beiden festen Phasen zwei der Komponenten sind, so ist die Linie, die ihre Zusammensetzungen verbindet, eine der Seiten des Dreiecks. Es ist demnach klar, daß die Temperatur immer steigen muß, wenn

---

[1] Eine geistreiche Methode für die Herstellung eines räumlichen Konzentration-Temperaturmodelles ist von Herrn England in diesem Laboratorium vorgeschlagen worden. Dieses Modell stellt genau die Konzentrationen und die entsprechenden Temperaturen für ein System aus drei Komponenten dar. Auf ein flaches Stück von gut abgelagertem Holz wird ein Stück Weißblech gut befestigt; dies dient als Basis für das feste Modell. Auf die Oberfläche des Bleches ist ein gleichseitiges Dreieck gezeichnet, in dem die Zusammensetzungen der binären und ternären Verbindungen, die Quadrupel- und Quintupelpunkte, sowie die Grenzkurven, die die Grenzen der verschiedenen ternären Felder bilden, als Linien aufgetragen sind. Das Konzentrations-Temperaturdiagramm für jedes binäre System (nicht allein die binären Systeme, von denen die Seiten des Dreiecks die Zusammensetzung geben, sondern auch die binären Systeme, die im ternären System eingeschlossen sind) und jede Grenzkurve wird aus einem Stück Weißblech ausgeschnitten. Die niedrigste Temperatur für jedes Konzentrations-Temperaturdiagramm muß natürlich eine gemeinsame Temperatur sein, nämlich die durch die Ebene der Basis des Modelles dargestellte. Jedes der Konzentrations-Temperaturdiagramme wird entlang seiner zugehörigen Konzentrationslinie auf der dreieckigen Basis senkrecht zur Ebene dieser Basis aufgestellt und dann auf diesem Platz festgelötet. Die entstehende Figur ist eine Skelettform, die die Zusammensetzungen und entsprechende Temperaturen der Verbindungen, die Quadrupelpunkte, Quintupelpunkte und Grenzkurven darstellt. Wenn wir nun in jeden Raum des Skelettes Gips einfüllen, dessen Oberfläche so gestaltet wird, daß sie mit dem Verlauf der jeden Raum umgebenden Kurven übereinstimmt, so haben wir ein räumliches Modell, dessen Oberflächenpunkte die Zusammensetzungen und die entsprechenden Schmelztemperaturen der ternären Mischungen angeben. Umwandlungen, die in festen, ternären kristallisierten Gemischen auftreten, können natürlich in diesem Modell nicht zur Darstellung kommen.

sie entlang einer Grenzkurve auf die Seite des Dreiecks vorrückt, wenn das Theorem von VAN ALKEMADE richtig ist."[1]

Die Nützlichkeit des Theorems von VAN ALKEMADE wird deutlicher zutage treten, wenn wir es auf die Untersuchung der verschiedenen Typen der Dreikomponentensysteme anwenden.

Typische Dreikomponentensysteme.

Sechs einfache Typen von Systemen aus drei Komponenten ohne feste Lösungen sind in den Zeichnungen der Fig. 4 dargestellt, um einige der allgemeinen Prinzipien deutlich zu machen.

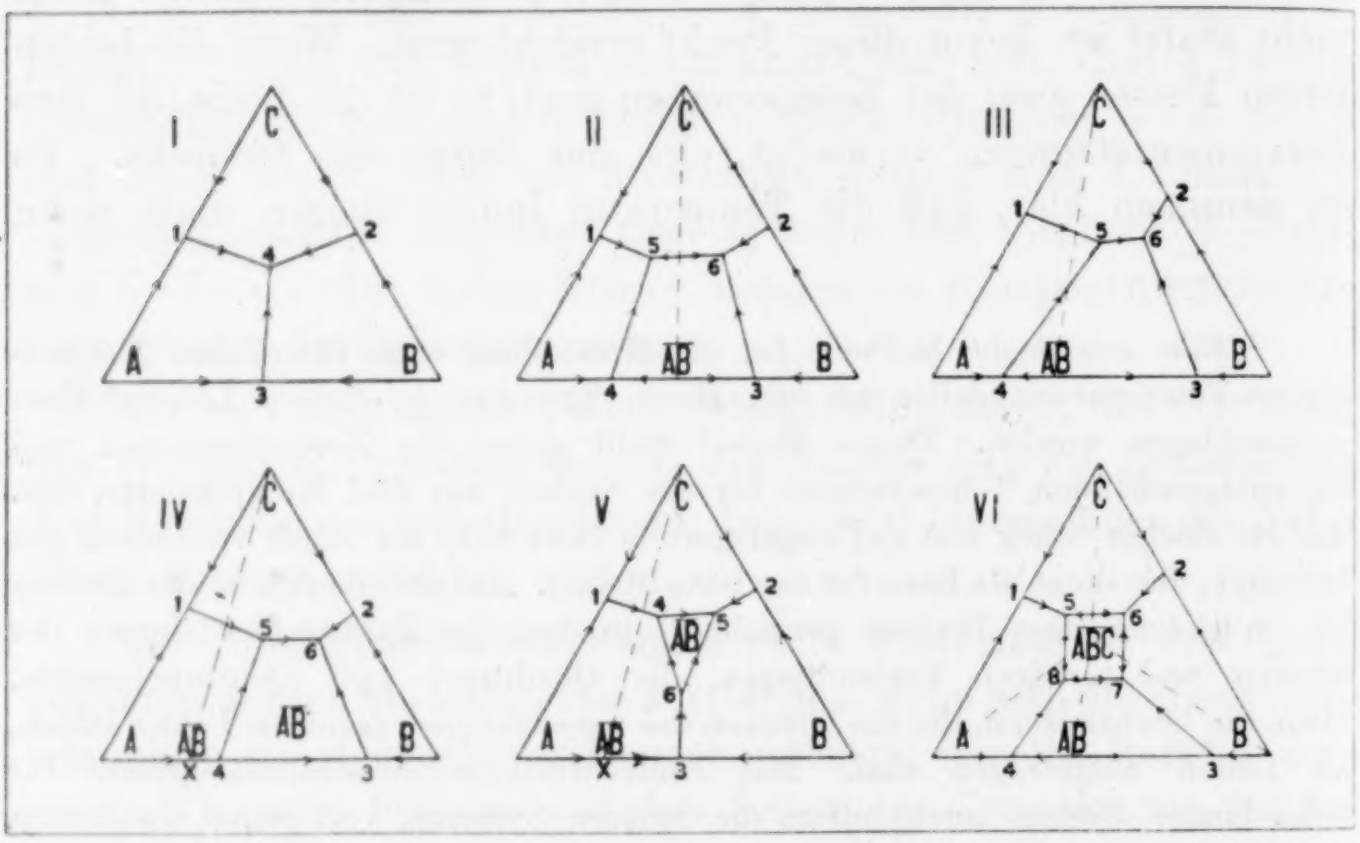


Fig. 4. Sechs typische Fälle von Systemen aus drei Komponenten.

Der einfachste Fall (1) ist der, bei dem die drei Komponenten die einzigen festen Phasen sind. A, B, C sind die drei Komponenten, deren entsprechende Schmelzpunkte durch die Ecken des Dreiecks dargestellt werden, dessen Seiten die Schmelztemperaturen für die binären Gemische $A - B$, $B - C$ und $C - A$ darstellen. Die Pfeile auf den Seiten des Dreiecks zeigen die Richtung fallender Temperatur an und die Punkte 1, 2 und 3 sind die Quadrupelpunkte, in denen jedes Paar der Komponenten $C - A$, $B - C$ und $A - B$ im Gleichgewicht mit Lösung und Dampf existieren kann. Wenn, wie im vorliegenden Fall, die Quadrupelpunkte die niedrigsten Schmelz-

[1] BANCROFT, „The Phase Rule", S. 149.

temperaturen für jedes Zweikomponentensystem sind, bezeichnet man sie als eutektische Punkte.

Im Innern des Dreiecks ist für jede Komponente ein bestimmtes Gebiet (Feld), in dem es mit Lösung und Dampf im Gleichgewicht steht; mit anderen Worten, es gibt ein bestimmtes Feld, das die Schmelztemperaturen einer Komponente in Gemischen, die die anderen beiden Komponenten enthalten, darstellt. Die Linien 1—4, 2—4 und 3—4, die diese Felder trennen, sind die Grenzkurven, von denen jede die Bedingungen des 4-Phasen-Gleichgewichtes zwischen zwei Komponenten, Flüssigkeit und Dampf darstellt; das heißt, eine Grenzkurve gibt die Schmelztemperaturen von Gemischen zweier Komponenten an, die wechselnde Mengen der dritten Komponente enthalten. Der Ausgangspunkt einer Grenzkurve 1—4 ist ein Quadrupelpunkt (1) in einem binären System $A - C$; wenn wir der Grenzkurve entlang in das ternäre System vorrücken, wird die entsprechende Gleichgewichtstemperatur fallen, wie das Theorem von Van Alkemade fordert. Die beiden Phasen in diesem Fall sind die Komponenten A und C; nach dem Theorem müssen die Temperaturen entlang 4—1 steigen, wenn diese Linie sich $A - C$ nähert (die Temperaturen auf 1—4 müssen fallen, da diese Linie $A - C$ verläßt und in das ternäre System eintritt). Der Punkt 4, in dem sich die drei Grenzkurven begegnen, ist ein Quintupelpunkt, bei dem A, B, C im Gleichgewicht mit Lösung und Dampf sind. Da 4 die niedrigste Schmelztemperatur für irgendein Gemisch von A, B und C ist, bezeichnet man ihn als eutektischen Punkt.

Die nächst einfachen Fälle von Dreikomponentensystemen sind diejenigen, in denen eine binäre Verbindung auftritt. Sie werden veranschaulicht durch die Figuren II, III, IV und V (Fig. 4).

Bei II vereinigen sich A und B zur Verbindung AB, die bei ihrem Schmelzpunkt stabil ist. Das binäre System $A - B$ wird dann ein Maximum (den Schmelzpunkt von AB) und zwei eutektische Punkte 3 und 4 besitzen. Im Dreieck werden dann 4 Felder sein; eines für jede der Komponenten A, B, C und eines für die Verbindung AB; ferner treten 5 Grenzkurven auf, von denen 5—6 die einzige ist, die wir besonders betrachten müssen, da die anderen alle den bereits besprochenen analog sind. Die Grenzkurve 5—6, die gänzlich innerhalb des Dreiecks liegt, begrenzt die Felder der Komponente C und der Verbindung AB. Wenn nun die Linie $C - AB$ 5—6 kreuzt, so folgt aus dem Theorem von Van Alkemade, daß der Schnittpunkt die Maximaltemperatur der Grenze 5—6 sein

wird. Die Punkte 5 und 6 werden demnach eutektische Punkte sein, wie durch die Pfeile angedeutet wird, die die Richtung der fallenden Temperatur auf den Grenzkurven angeben. Wenn jedoch, wie bei III, die Linie $C - AB$ die Grenzkurve 5—6 nicht kreuzt, so besitzt diese kein Maximum und die Temperatur auf dieser Linie fällt kontinuierlich von 5 nach 6, und 6 ist ein eutektischer Punkt. Dies ist ein Fall, wo die Grenzkurve ein Maximum erreicht, aber bevor dies der Fall ist, hört die Verbindung auf, stabil zu sein. Punkt 5 ist ein Quintupelpunkt, aber kein eutektischer Punkt; d. h. 5 ist nicht die niedrigste Schmelztemperatur der drei Grenzkurven, die sich in ihm schneiden.

In IV ist AB eine bei ihrem Schmelzpunkt instabile Verbindung, die bei der Temperatur des Punktes IV in festes A und Flüssigkeit zerfällt, so daß die Zusammensetzung von AB (Punkt X) außerhalb des Feldes 4—5—6—3 liegt, in dem AB als primäre Phase auftritt. Punkt 4 ist ein Quadrupelpunkt, in dem A und AB im Gleichgewicht mit Flüssigkeit und Dampf bestehen, aber 4 ist kein eutektischer Punkt. Im ternären System ist 6 ein eutektischer und 5 ein Quintupelpunkt, aber nicht eutektisch, wie im Fall III.

In V ist AB eine instabile binäre Verbindung, die in festes A und festes B zerfällt, so daß AB nicht auf der Flüssigkeitslinie binärer Gemische vorkommt. In ternären Gemischen jedoch ist AB in Berührung mit Lösung stabil, weil die Schmelztemperaturen gewisser ternärer Gemische unterhalb der Zerfallstemperatur von AB liegen. Das Feld für AB ist von Kurven begrenzt, die vollständig innerhalb des Dreiecks liegen, und die Temperatur auf zweien dieser Kurven wird bis zu einem gemeinsamen Scheitel steigen, der auf das binäre System weist, in dem AB vorkommt.

Der Fall VI (Fig. 4) stellt ein System dar, in dem eine binäre und eine ternäre Verbindung (AB und ABC) auftreten, die beide einen bestimmten Schmelzpunkt haben. Das Feld für die ternäre Verbindung ist von Grenzkurven umgeben, die vollständig innerhalb des Dreiecks liegen; Zusammensetzung und entsprechender Schmelzpunkt der ternären Verbindung ABC sind dargestellt durch das Maximum innerhalb des Feldes.

Wenn eine ternäre Verbindung bei ihrem Schmelzpunkt instabil ist, so kann sie entweder in zwei feste Phasen und Flüssigkeit zerfallen, in welchem Falle die Zusammensetzung außerhalb ihres Existenzgebietes liegt; oder aber sie kann in drei feste Stoffe dis-

soziieren, und dann ist kein Feld vorhanden, in dem sie in Gleichgewicht mit Lösung vorkommt.

In einem ternären System kann natürlich eine beliebige Zahl binärer und ternärer, stabiler und instabiler Verbindungen vorkommen; aber die allgemeinen Regeln, die für die einfachen Fälle gelten, lassen sich auch auf die komplizierten Systeme anwenden. Aus diesem Grunde haben wir nicht alle Fälle, sondern nur einige typische Beispiele aufgenommen. Eine vollständigere Besprechung der in Dreikomponentensystemen auftretenden Möglichkeiten findet man in W. D. Bancrofts „Phasenregel" oder in Roozebooms „Heterogene Gleichgewichte" III, 1.

Die Phasenregel und das Theorem von Van Alkemade ermöglichen uns auf diese Weise vorauszusagen, wieviel feste Phasen wir im Gleichgewicht unter bestimmten Bedingungen zu erwarten haben; und sie belehren uns nicht nur über die Lage der Maxima auf den Grenzkurven, sondern auch über die Richtung, nach welcher auf diesen Grenzkurven die Temperatur steigt und fällt; dies alles unterstützt die Einreihung neuer Verbindungen und die Bestimmung der Bedingungen, unter denen diese Verbindungen existieren. Die tatsächliche Feststellung der Verbindungen, die Bedingungen ihrer Existenz und ihre Beziehungen zu einander (sowie die Festlegung der Quintupelpunkte und Grenzkurven) kann jedoch nur mit Hilfe des Versuches geschehen.

Experimentelle Methoden.

Bei einer Untersuchung dieser Art sind drei allgemeine Versuchsmethoden vorhanden, die alle in weitem Maße hier Verwendung gefunden haben, wenngleich die dritte unserem Zweck am besten gedient hat.

1. Das erste Verfahren besteht darin, daß man die Energieänderungen, die im System auftreten und die durch ein Thermoelement registriert werden, feststellt und sich bemüht, in dieser Weise die Beziehungen der Phasen zu entwirren. Dies Verfahren ist ohne Wert, aber wie alle bei der Untersuchung neuer Gebiete benutzte Methoden gewinnt es an Kraft, wenn man es in Verbindung mit anderen Methoden benutzt, selbst wenn diese in bezug auf ihre praktische Anwendbarkeit von geringerer Brauchbarkeit sind. Bei Silikaten, wie bei Legierungen ist es viel leichter, die thermischen Daten zu deuten, wenn man die Natur der reagierenden Phasen kennt.

2. Das zweite Verfahren besteht darin, daß man die verschiedenen Präparate lange Zeit bei geeigneten Temperaturen hält, damit die Reaktionen vollständig verlaufen und die Kristalle auf meßbare Größe wachsen können, wodurch die mikroskopische Prüfung sehr erleichtert wird.

3. Die dritte Methode hat den Zweck, die Grenzen der verschiedenen Felder, in denen besondere Phasen ihr stabiles Existenzgebiet besitzen, festzustellen, d. h. sie soll die Grenzkurven festlegen. In ternären Systemen bei gewöhnlicher Temperatur geschieht dies im allgemeinen so, daß man die zu untersuchende Phase zusetzt und feststellt, ob sie sich in der gesättigten Lösung auflöst oder nicht, oder indem man die gesättigte Lösung in geringem Umfang kristallisieren läßt, so daß die ersten sich bildenden Kristalle identifiziert werden können.[1] Um dies Verfahren auch bei hohen Temperaturen anzuwenden, wird eine kleine Menge des Materiales der gewünschten Zusammensetzung in einen Ofen gebracht und bei konstanter Temperatur gehalten, bis beim Abschrecken (plötzliche Abkühlung durch Einwerfen in ein Bad aus Quecksilber oder Wasser), nur eine Art von Kristallen vorhanden ist und der Rest der Lösung glasig erstarrt, bevor er Zeit hat zu kristallisieren. Die genaue Temperatur für ein gegebenes Gemisch muß durch eine Reihe von Versuchen unter ausreichender Abänderung der Versuchsbedingung bestimmt werden, um die durch Reaktionsträgheit oder Verzögerung der Kristallisation bedingten Wirkungen auszuschalten. Auf diese Weise findet man Temperaturen, bei denen die Beschickung völlig aus Glas besteht, und andere Temperaturen, bei denen das durch Abschrecken erhaltene Produkt völlig kristallisiert ist. Das Verfahren gibt auch ausreichend Zeit, daß die Kristalle zu meßbarer Größe anwachsen können, und unterstützt so die mikroskopische Prüfung. Mit anderen Worten, das Verfahren liefert die primäre Phase (Bodenkörper) eingebettet in das Glas (Lösung) und gestattet eine schnelle und sehr zufriedenstellende Aufzeichnung der Stabilitätsgebiete für jede Phase. Das Verfahren ist jedoch nicht ausführbar, wenn die Temperaturen höher sind, als die Anwendung eines Platinofens gestattet (1600°); der Iridium-Ofen (1600° bis 2100°) ist hier nicht gut anwendbar. Natürlich arbeitet das Verfahren nicht so gut, wenn zwei Arten von Kristallen vorhanden sind. Um recht zufriedenstellende Ergebnisse, d. h. hinreichend große Kristalle der

[1] Vgl. Roozeboom, „Heterogene Gleichgewichte".

primären Phase zu erhalten, soll die Beschickung auf einer Temperatur gehalten werden, die gerade unter der Temperatur vollständigen Schmelzens des fraglichen Gemisches liegt.

Das nach einem der drei Verfahren zu untersuchende Material wird folgendermaßen hergestellt:

Die feingepulverten Oxyde: Calciumoxyd (als Calciumkarbonat), Aluminiumoxyd, Silicium-2-oxyd, werden in den gewünschten Mengen gemischt, in einen Platintiegel gebracht und in einem Gasofen nach FLETCHER geschmolzen. Dann entfernt man die Beschickung aus dem Tiegel, zerkleinert sie in einem Stahlmörser, reibt sie in einem mechanisch betriebenen Achatmörser fein und schmilzt nochmals. Der Schmelzprozeß sowie das Feinreiben werden wenigstens dreimal wiederholt, um ein chemisch homogenes Produkt zu erhalten. Bei diesem Vorgehen sind zwei Operationen vorhanden, bei denen die Gefahr besteht, daß ein Teil der Beschickung verloren geht und fremdes Material hinzutritt:

1. beim Zerkleinern der Mischung im Stahlmörser und
2. beim Feinreiben im Achatmörser.

Wenn man jedoch sehr sorgfältig arbeitet, so können Mischungen auf diese Weise hergestellt werden, ohne daß mehr als 0.2% fremdes Material hineinkommt oder daß sich der ursprüngliche Prozentgehalt der Oxyde um mehr als 0.2% ändert. Wir haben gefunden, daß Gemische von 20 g leicht zu handhaben sind und gewöhnlich für die optische und thermische Untersuchung ausreichen.

Die Mengen des Gemisches, die für jedes der drei Verfahren erforderlich sind, sind folgende:

1. Bei der Bestimmung der Energieänderungen fanden wir, daß zur Erzielung des schärfsten Knickes (der die Angabe der Energieänderung auf der Erhitzungskurve darstellt) eine Beschickung von 2.5 bis 5 g angewendet werden soll.

2. Für die Dauererhitzung zur Erzielung großer Kristalle wechselt die Beschickung von 1 bis 100 g.

3. Bei der Abschreckung ist eine Beschickung von 0.1 bis 0.5 g für die mikroskopische Prüfung ausreichend, und diese Menge läßt sich leicht auf konstanter Temperatur halten.

Alle Versuche führte man in einer oxydierenden Atmosphäre (Luft) aus. Es kamen Öfen aus Platin oder Iridium zur Anwendung. Der Platinofen besteht aus einer Spule von Platindraht (Draht von 1.2 mm Durchmesser, Spule $2^1/_2$ Zoll Durchmesser, 8 Zoll lang, 6 Windungen auf den Zoll), die auf der Innenseite eines Zylinders

von unreinem Magnesit aufgewunden wurde, welcher mit Magnesia und einem Schamottezylinder isoliert wurde. Die Temperaturen im Platinofen werden mit einem Platin-Rhodium-Thermoelement durch Potentiometer und Galvanometer gemessen.[1] Der Ofen wird erhitzt durch einen Strom aus einer Akkumulatorenbatterie (110 Volt, 300 Amp.-Stunden Kapazität) und die Temperatur im Ofen kann bei 1550° 12 Stunden lang bis auf $\pm 2^0$ konstant gehalten werden; bei niedrigeren Temperaturen läßt sich die Temperatur viel längere Zeit konstant halten. Der Iridiumofen besteht aus einem geraden Iridiumrohr von 18 cm Länge und 4 cm Durchmesser, welches durch einen Wechselstrom von niedriger Spannung geheizt wird. Die Temperaturen dieses Ofens mißt man mit einem optischen Pyrometer.[2] Er wird nur für die Bestimmung von Stoffen gebraucht, die vollständig bei einer bestimmten Temperatur zwischen 1600° und 2100° schmelzen.

Die experimentelle Untersuchung.

Allgemeine Beziehungen der binären Verbindungen im ternären System.

Die Untersuchung der drei binären Systeme hat gezeigt, daß im ternären System neben den Komponenten selbst die folgenden binären Verbindungen auftreten: $CaO.SiO_2$; $3CaO.2SiO_2$; $2CaO.SiO_2$; $3CaO.Al_2O_3$; $5CaO.3Al_2O_3$; $CaO.Al_2O_3$; $3CaO.5Al_2O_3$; $Al_2O_3.SiO_2$; $3CaO.SiO_2$.

In Fig. 5 sind die Zusammensetzungen der binären Verbindungen und die Quadrupelpunkte als Punkte auf den Seiten des ternären Diagrammes eingezeichnet. Diese Quadrupelpunkte bilden den Ausgang der Grenzkurven, die in das Dreieck von den Seiten eintreten; es kann aber nichts bestimmtes über den Verlauf dieser Grenzkurven aus den binären Systemen vorausgesagt werden, außer daß die Richtung fallender Temperatur von den Seiten des Dreiecks nach dem Innern liegen.

Für die Festlegung dieser Grenzkurven ist es jedoch von großem Wert, ihre Ausgangspunkte zu kennen; zu wissen, daß sie in gewissen Richtungen die Stabilitätsgebiete dieser Verbindungen begrenzen, die als primäre Phasen in den binären und ternären Systemen auftreten, und daß für jedes dieser Felder zwei solcher Grenzkurven

---

[1] W. P. White, Potentiometeranordnung, insbesondere für hohe Temperaturen und thermoelektrische Arbeiten. *Phys. Rev.* **25** (1907), 334.

[2] Day, Shepherd, Wright, Die Kalk-Kieselsäurereihe der Mineralien, *Amer. Journ. Sci.* (4) **22** (1906), 286.

bestehen. Wenn diese beiden Grenzkurven von den beiden Seiten der Zusammensetzung einer Verbindung ausgehen, dann ist diese Verbindung bei ihrem Schmelzpunkt stabil, und ihre Zusammensetzung liegt in dem Feld, wo sie sich als primäre Phase ausscheidet. Solche stabilen binären Verbindungen sind die folgenden: $CaO.SiO_2$; $2CaO.SiO_2$; $5CaO.3Al_2O_3$; $CaO.Al_2O_3$; $3CaO.5Al_2O_3$; $Al_2O_3.SiO_2$; die drei Komponenten verhalten sich in gleicher Weise. Wenn

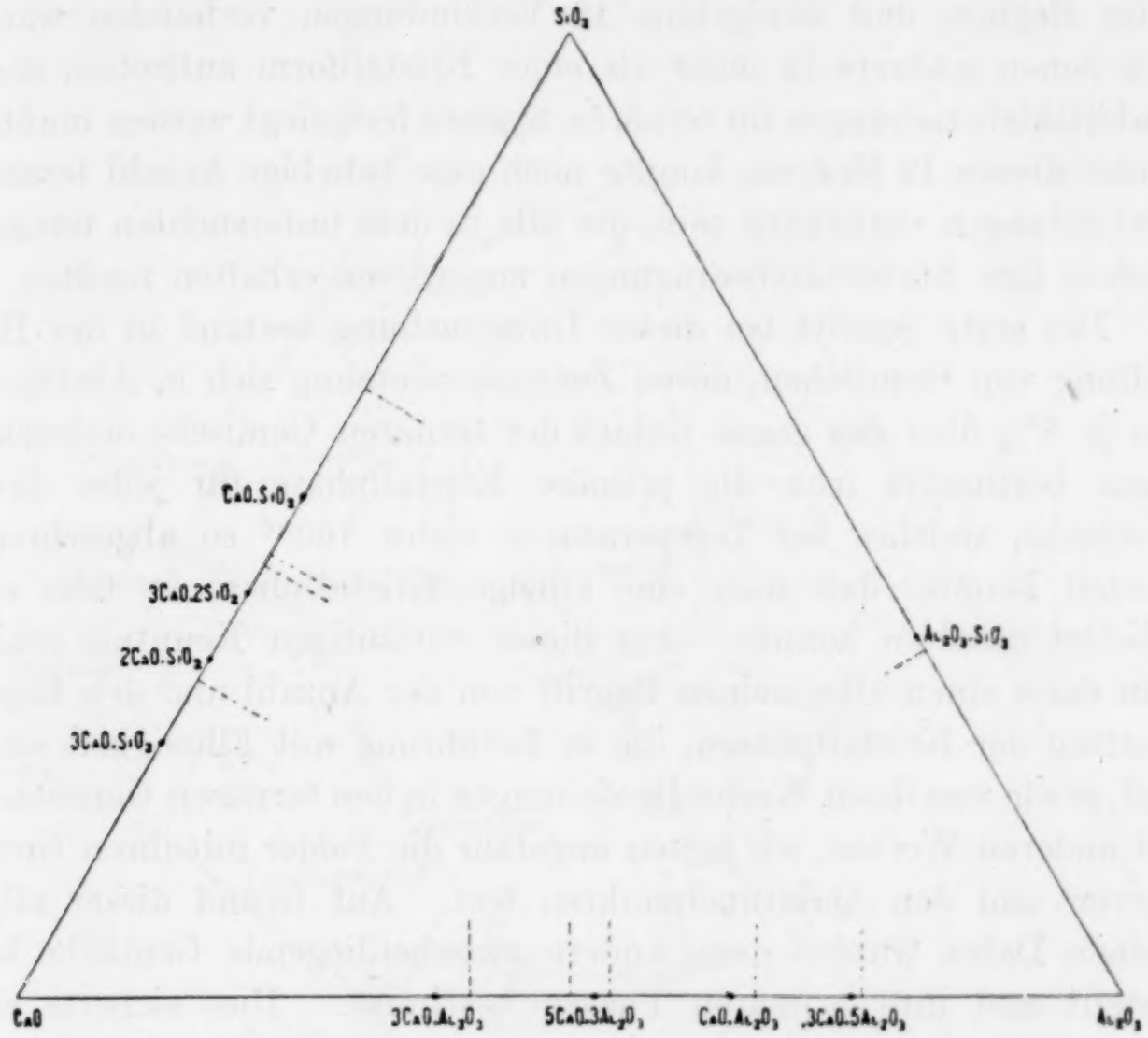


Fig. 5. Zusammensetzungen der binären Verbindungen und der Quadrupelpunkte, projiziert auf das ternäre Diagramm.

andererseits die Ausgangspunkte der beiden Grenzkurven auf derselben Seite der Zusammensetzung einer Verbindung liegen, dann ist diese bei ihrem Schmelzpunkt instabil, und ihre Zusammensetzung liegt außerhalb des ternären Feldes, in dem sie als primäre Phase auftritt. Derartige instabile binäre Verbindungen sind die folgenden: $3CaO.Al_2O_3$ und $3CaO.2SiO_2$.

Für die instabile binäre Verbindung $3CaO.SiO_2$, die nicht als primäre Phase in einem binären System auftritt, ist es nicht möglich, nach der Untersuchung der binären Systeme auszusagen, ob sie ein Stabilitätsgebiet im ternären System besitzt und von welcher

Natur dieses sein mag; nur so viel läßt sich angeben: wenn das Feld drei Seiten besitzt, so muß die Temperatur auf zwei Grenzkurven bis zu einem gemeinsamen Gipfel steigen, der nach der Richtung des binären Systemes zeigt, in dem die Verbindung $3CaO.SiO_2$ vorkommt.

Als wir die experimentelle Untersuchung des Systemes Calciumoxyd-Aluminiumoxyd-Silicium-2-oxyd aufnahmen, wußten wir schon beim Beginn, daß wenigstens 12 Verbindungen vorhanden wären, von denen mehrere in mehr als einer Kristallform auftreten, deren Stabilitätsbeziehungen im ternären System festgelegt werden mußten. Außer diesen 12 binären, konnte noch eine beliebige Anzahl ternärer Verbindungen vorhanden sein, die alle in dem untersuchten ternären System ihre Stabilitätsbedingungen zugewiesen erhalten mußten.

Der erste Schritt bei dieser Untersuchung bestand in der Herstellung von Gemischen, deren Zusammensetzung sich in Abständen von je 5% über das ganze Gebiet der ternären Gemische erstreckte. Dann bestimmte man die primäre Kristallphase für jedes dieser Gemische, welches bei Temperaturen unter 1600^0 so abgeschreckt werden konnte, daß man eine einzige Kristallphase in Glas eingebettet erhalten konnte. Aus dieser vorläufigen Kenntnis erhielt man dann einen allgemeinen Begriff von der Anzahl und den Eigenschaften der Kristallphasen, die in Berührung mit Flüssigkeit stabil sind, sowie von ihren Wechselbeziehungen in den ternären Gemischen; mit anderen Worten, wir legten ungefähr die Felder mit ihren Grenzkurven und den Quintupelpunkten fest. Auf Grund dieser allgemeinen Daten wurden dann andere zwischenliegende Gemische hergestellt und ihre primären Phasen bestimmt. Dies sicherte eine genauere Festlegung der Grenzkurven und der Quintupelpunkte, so daß die Zusammensetzungen auf den Grenzkurven bis auf 10% und die der Quintupelpunkte bis auf einen Radius von 0.5% genau wurden.

Die Grenzen der Stabilitätsgebiete der verschiedenen Kristallphasen, die man in dieser Weise bestimmt hatte, sind in dem Dreieckdiagramm von Fig. 6 dargestellt. Die Punkte auf der Zeichnung stellen die untersuchten Zusammensetzungen dar; der Klarheit wegen sind sie in benachbarten Feldern verschieden bezeichnet. Diese Punkte jedoch umfassen nicht alle untersuchten Konzentrationen oder die vielen einzelnen Erhitzungsversuche und Prüfungen, die erforderlich waren, um die Beziehungen einer jeden Konzentration festzustellen.

Für die vollständige Untersuchung des Systemes war die Darstellung von etwa 1000 verschiedenen Gemischen notwendig, und mehr als 7000 Erhitzungsversuche und mikroskopische Prüfungen mußten ausgeführt werden.

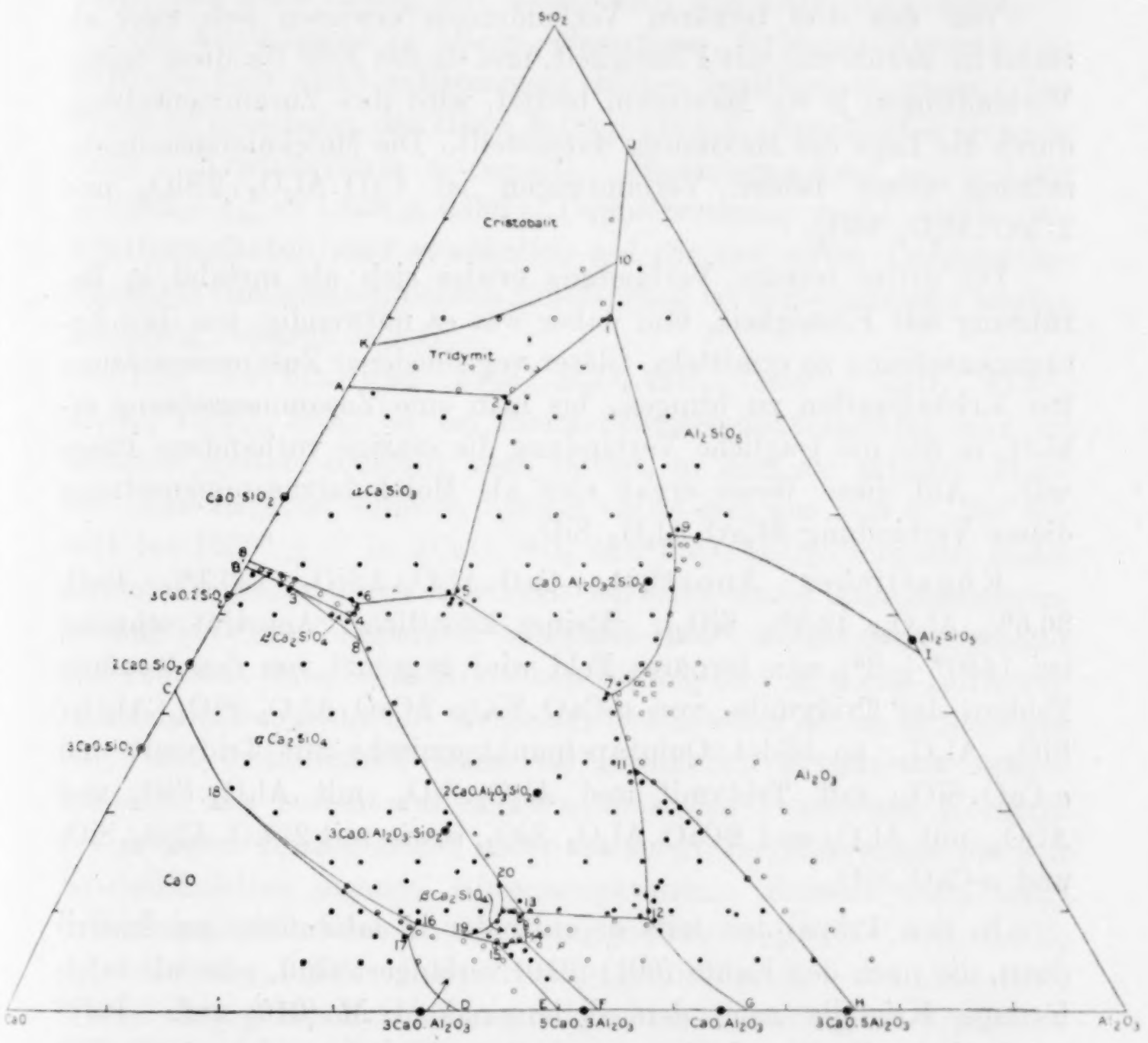


Fig. 6. Projektion des Konzentration-Temperatur-Diagrammes für das System CaO-Al_2O_3-SiO_2; enthält die Gemische, aus deren primären Phasen die Lage der Grenzkurven und Quintupelpunkte abgeleitet ist.

Wenn die Zusammensetzungen innerhalb eines jeden Feldes, entlang jeder Grenzkurve und bei jedem Quintupelpunkt bekannt sind, so ist es noch notwendig, die Zusammensetzung einer jeden unbekannten kristallisierten Phase, sowie die Gleichgewichtstemperaturen innerhalb der Felder auf den Grenzkurven und bei jedem Quintupelpunkt zu ermitteln. Die Prüfung von Fig. 6 zeigt, daß drei neue kristallisierte Phasen auftreten, die in den binären Reihen

nicht vorkommen und die ternäre Verbindungen sind; es finden sich 14 Felder, 30 Grenzkurven und 21 Quintupelpunkte.

Die ternären Verbindungen.

Von den drei ternären Verbindungen erwiesen sich zwei als stabil in Berührung mit Flüssigkeit, und da das Feld für diese beiden Verbindungen je ein Maximum besitzt, wird ihre Zusammensetzung durch die Lage des Maximums dargestellt. Die Molekularzusammensetzung dieser beiden Verbindungen ist $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ und $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$.

Die dritte ternäre Verbindung erwies sich als instabil in Berührung mit Flüssigkeit, und daher war es notwendig, um ihre Zusammensetzung zu ermitteln, Gläser verschiedener Zusammensetzung zur Kristallisation zu bringen, bis man eine Zusammensetzung erhielt, in der die fragliche Verbindung die einzige vorhandene Phase war. Auf diese Weise ergab sich als Molekularzusammensetzung dieser Verbindung $3CaO.Al_2O_3.SiO_2$.

Künstlicher Anorthit, $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ (20.1% CaO, 36.6% Al_2O_3, 43.3% SiO_2). Reiner künstlicher Anorthit schmilzt bei $1550^0 \pm 2^0$; sein ternäres Feld wird begrenzt von den ternären Feldern des Tridymits, von α-$CaO.SiO_2$, $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$, $Al_2O_3.SiO_2$, Al_2O_3; er bildet Quintupelpunktgemische mit Tridymit und α-$CaO.SiO_2$, mit Tridymit und $Al_2O_3.SiO_2$, mit $Al_2O_3.SiO_2$ und Al_2O_3, mit Al_2O_3 und $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$, sowie mit $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ und α-$CaO.SiO_2$.

In den Präparaten tritt er entweder in lattenförmigen Individuen, die nach der Kante (001) (010) verlängert sind, oder als tafelförmige Kristalle nach dem Seitenpinakoid *M* (010) auf. Polysynthetische Zwillingsbildung nach dem Albitgesetz ist gewöhnlich und charakteristisch. Kristallsystem triklin. Brechungsindizes $\gamma_{Na} = 1.589 \pm 0.001$; $\beta_{Na} = 1.585 \pm 0.001$, $\alpha_{Na} = 1.576 \pm 0.001$. (Diese Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen mit denen des natürlichen Anorthits identisch.) Doppelbrechung nicht stark, $\gamma - \alpha$ etwa 0.013. Auslöschungswinkel auf dem basalen Pinakoid ungefähr 35^0; Winkel der optischen Achse groß; optischer Charakter negativ.

Die Verbindung $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ (40.8% CaO, 37.2% Al_2O_3, 22% SiO_2) schmilzt bei $1590^0 \pm 2^0$; ihr ternäres Feld ist begrenzt von den ternären Feldern für $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$, Al_2O_3, $3CaO.5Al_2O_3$, $CaO.Al_2O_3$, α-$2CaO.SiO_2$, β-$2CaO.SiO_2$, $3CaO.2SiO_2$,

α-$CaO.SiO_2$; sie bildet Quintupelpunktsgemische mit $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ und Al_2O_3, mit Al_2O_3 und $3CaO.5Al_2O_3$, mit $3CaO.5Al_2O_3$ und $CaO.Al_2O_3$, mit $CaO.Al_2O_3$ und β-$2CaO.SiO_2$ mit α-$2CaO.SiO_2$ und β-$2CaO.SiO_2$, mit β-$2CaO.SiO_2$ und $3CaO.2SiO_2$, mit $3CaO.2SiO_2$ und α-$CaO.SiO_2$, mit α-$CaO.SiO_2$ und $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$.

Sie kristallisiert in klaren, glasartigen, farblosen Körnern, die deutliche aber nicht vollkommene basale Spaltbarkeit zeigen. Der Bruch ist muschelig, die Härte beträgt etwa 6. Spezifisches Gewicht 3.038. Kristallsystem tetragonal. Brechungsindizes $\omega_{Na} = 1.669 \pm 0.001$, $\varepsilon_{Na} = 1.658 \pm 0.001$; Doppelbrechung nicht stark, die Interferenzfarben sind gewöhnlich auf die der ersten Ordnung beschränkt; eine ausgesprochene Gelbfärbung ist bemerkenswert häufig. Einachsig; optisch negativ.

Die Verbindung $3CaO.Al_2O_3.SiO_2$ (50.9% CaO, 30.9% Al_2O_3, 18.2% SiO_2) ist bei ihrem Schmelzpunkt instabil, und im ternären System existiert kein Gebiet, in dem sie primäre Phase ist. Ihre Lage im ternären System ergibt sich aus Fig. 6. Sie zerfällt bei $1335^0 \pm 5^0$ in $2CaO.SiO_2$ und $CaO.Al_2O_3$; demnach bildet sie sich am besten durch Kristallisation eines Glases ihrer Zusammensetzung bei einer Temperatur unterhalb 1335^0. Selbst dann erscheint das Präparat unter dem Mikroskop staubig und so wenig zufriedenstellend, daß es nicht mit Sicherheit festzustellen ist, ob es homogen ist. Die kristallisierte Masse ist gewöhnlich krypto- bis mikrokristallin und besteht aus sich überlappenden Fasern und Körnern. Die größeren Körner zeigen unter stärkeren Vergrößerungen die den Kristallskeletten eigenen Rippenstrukturen. Kristallsystem möglicherweise rhombisch. Brechungsindizes $\alpha_{Na} = 1.675 \pm 0.005$, $\gamma_{Na} = 1.685 \pm 0.005$. Doppelbrechung mittelgroß, $\gamma - \alpha$ etwa 0.01. Winkel der optischen Achsen mittelgroß bis ziemlich groß. Optischer Charakter positiv. Die Ebene der optischen Achsen ist augenscheinlich parallel der Längsrichtung der Fasern.

Die Stabilitäts-Gebiete.

In dem vollständigen Diagramm Calciumoxyd-Aluminiumoxyd-Silicium-2-oxyd ließen sich 14 getrennte Stabilitätsgebiete nachweisen; d. h. es sind 14 verschiedene Felder — je eins für jede im System vorkommende chemische Verbindung (einschließlich der ursprünglichen Komponenten) —, in denen eine einzige besondere Verbindung sich mit Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht befindet. Jedes Feld kann betrachtet werden als Löslichkeitsgebiet

einer bestimmten Verbindung, in Lösungen von zwei anderen bestimmten Verbindungen, oder als Schmelzgebiet einer Verbindung in Lösungen von drei bestimmten Verbindungen.

Die Schmelztemperaturen in jedem Feld erhielt man entweder aus Erhitzungskurven, die dazu dienten, die Temperatur, bei der die das Schmelzen begleitende Energieänderung eintritt, aufzuzeichnen (eine Schmelztemperatur in einem Feld ist der letzte auf der Erhitzungskurve auftretende Knick), oder durch Abschreckung, um die Temperatur zu bestimmen, oberhalb welcher ein Stoff als Glas (Flüssigkeit) und unterhalb welcher eine einzige kristallisierte Phase nach der optischen Prüfung mit dem Mikroskop in Glas eingebettet erhalten wird. Beide Methoden haben Verwendung gefunden, aber wenn die Energieänderungen wegen der Trägheit der Reaktion oder wegen Zusammentreffen mit anderen Energieänderungen nicht verzeichnet wird, dann ist die Abschreckungsmethode im allgemeinen die zuverlässigere. Wenn jedoch das Abschreckungsverfahren wegen der Schwierigkeit bei der Unterscheidung der festen Phasen nicht angewendet werden kann, dann ist die Aufnahme der Erhitzungskurve vorzuziehen. Für einige Punkte konnten beide Verfahren Anwendung finden; in diesen Fällen kontrollierten sich die beiden Versuchsergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm 5^0$). Für gewisse Zusammensetzungen war es nicht möglich, die Schmelztemperaturen nach irgendeinem Verfahren zu ermitteln.

Wir werden jetzt die Felder getrennt betrachten; die Nummern und Buchstaben, die zu ihrer Bezeichnung dienen, entsprechen der Fig. 6. In den Tabellen sind nur Mittelwerte aus einer großen Anzahl von Bestimmungen mitgeteilt.

I. Das Feld von Silicium-*2*-oxyd (SiO_2)-*K*-*A*-2-1-*J*. In dem Gebiet, wo SiO_2 stabile primäre Phase ist, tritt es in den beiden Formen Tridymit und Cristobalit auf; *K*-10 ist die Grenzkurve oberhalb derer Cristobalit und unterhalb derer Tridymit stabile Form ist. Wegen der außerordentlichen Zähigkeit der Schmelzen in diesem Gebiet konnten zufriedenstellende Schmelztemperaturen weder durch Erhitzungskurven, noch durch Abschreckung erhalten werden; eine Vorstellung von dem allgemeinen Verlauf der Schmelzfläche in diesem Gebiet gewann man aus dem Verlauf der begrenzenden Kurven, nämlich der Gleichgewichtskurven *A*-2; 2-1; 1-*J*; *J*-SiO_2; SiO_2-*A*.

II. Das Feld von $CaSiO_3$- (*A*-*B*-6-5-2). Wenngleich zwei

Formen von $CaSiO_3$ vorhanden sind, so tritt doch nur eine von ihnen im ternären System als primäre Phase auf, weil die Temperatur der eutektischen Punkte 2 und 5 höher liegt, als die Umwandlungstemperatur von β- in α-$CaSiO_3$. Diese Umwandlungstemperatur ändert sich etwas mit der Zusammensetzung des ternären Gemisches, weil $CaSiO_3$ eine kleine Menge — nicht über 2% — all der Verbindungen aufnehmen kann, mit denen es in den Grenzkurven zusammentrifft; diese Änderung zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 1.

Änderung der Umwandlungstemperatur $\alpha \rightleftharpoons \beta$-$CaSiO_3$ durch Gegenwart anderer fester Phasen.

Zusammensetzung				Umwandlungstemperatur
Gewichtsprozente			Gewichtsprozente	
CaO	Al_2O_3	SiO_2		
48.2		51.8	100% $CaSiO_3$.	1200° ± 2°
45		55	90% $CaSiO_3$. 10% SiO_2.	1210° ± 5°
50		50	83% $CaSiO_3$. 13% $Ca_3Si_2O_7$.	1190° ± 5°
51.2	0.9	47.9	97% $CaSiO_3$. 3% $CaAl_2Si_2O_8$.	1195° ± 5°
46.3	0.9	52.8	94% $CaSiO_3$. 3% SiO_2. 3% $CaAl_2Si_2O_8$.	1165° ± 5°
35	10	55	60% $CaSiO_3$. 15% SiO_2. 25% $CaAl_2Si_2O_8$.	1165° ± 5°
48	2	50	94% $CaSiO_3$. 6% $Ca_2Al_2SiO_7$.	1175° ± 5°
45	5	50	86% $CaSiO_3$. 10% $CaAl_2Si_2O_8$. 4% $Ca_2Al_2SiO_7$	1155° ± 5°

In dem Feld für α-$CaSiO_3$ lassen sich die Schmelztemperaturen sowohl aus den Erhitzungskurven wie aus Abschreckungsversuchen bestimmen; die mittleren Werte einer Anzahl Versuche mit jeder Zusammensetzung sind in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2.

Schmelztemperatur verschiedener Gemische im Gebiet *A*–*B*–6–5–2. Primäre Phase ist α-$CaSiO_3$ (Smp. 1540° ± 2°).

Zusammensetzung in Gew.-%	CaO	35	30	40	35	45	40	35	45	40
	Al_2O_3	5	10	5	10	5	10	15	10	15
	SiO_2	60	60	55	55	50	50	50	45	45
Schmelztemperatur		1408	1322	1449	1374	1481	1416	1330	1402	1345

III. Das Feld von $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ (1–2–5–7–9). Das Gebiet in dem $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ stabile primäre Phase ist, besitzt eine Maximaltemperatur von 1550° ± 2° (Schmelzpunkt dieser Verbindung); die Schmelztemperaturen verschiedener Zusammensetzungen in diesem Feld sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3.

Schmelztemperatur verschiedener Gemische im Gebiet 1–2–5–7–9. Primäre Phase ist $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ (Smp. $1550^0 \pm 2^0$).

Zusammensetzung in Gew.-%													
	CaO	15	18	15	20	25	20	30	25	20	30	25	30
	Al_2O_3	20	21	25	25	25	30	25	30	35	30	35	35
	SiO_2	65	61	60	55	50	50	45	45	45	40	40	35
Schmelztemperatur		1384	1358	1447	1468	1466	1522	1433	1514	1545	1445	1523	1415

IV. Das Feld von Al_2SiO_5 (*J*–1–9–*I*). In diesem Gebiet erwies es sich als unausführbar, Schmelztemperaturen zu bestimmen, wegen der außerordentlichen Zähigkeit der Schmelzen in gewissen Teilen des Feldes und wegen sehr hochliegender Schmelztemperaturen in dem übrigen Teil. Trotzdem läßt sich aber der Verlauf der Schmelzfläche in diesem Gebiet ziemlich genau verfolgen, weil das Gebiet ziemlich eng ist und die Schmelztemperaturen an allen seinen Grenzen festgestellt sind.

V. Das Feld von $3CaO.2SiO_2$ (*B'*–*B*–6–4). Dieses Feld unterscheidet sich in seiner Art etwas von dem vorhergehenden. Es ist nämlich diese Verbindung instabil, und ihre Zusammensetzung liegt demnach außerhalb des Feldes, in dem sie als primäre Phase auftritt. Der Verlauf dieses schmalen Feldes ergibt sich aus den Schmelztemperaturen seiner Grenzen, die bestimmt worden sind.

VI. Das Feld von $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ (6–5–7–11–12–13–4). Dieses Feld, dessen Grenzen völlig innerhalb des Dreiecks liegen, besitzt ein Maximum, welches den Schmelzpunkt für die Zusammensetzung der primären Phase $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$. $1590^0 \pm 2^0$ darstellt. Die Schmelztemperaturen verschiedener Zusammensetzungen innerhalb dieses Feldes sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Schmelztemperatur verschiedener Gemische im Gebiet 6–5–7–11–12–13–4. Primäre Phase ist $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ (Smp. 1590^0).

Zusammensetzung in Gew.-%										
	CaO	40	35	45	40	35	30	31	45	35
	Al_2O_3	25	30	25	30	35	40	41.5	30	40
	SiO_2	35	35	30	30	30	30	27.5	25	25
Schmelztemperatur		1475	1430	1554	1558	1503	1394	1450	1575	1580
Zusammensetzung in Gew.-%										
	CaO	46.3	45	36	48.8	45	40	47.6	47.0	40
	Al_2O_3	33.7	35	46	35.6	40	45	38.0	39.4	50
	SiO_2	20.0	20	18	15.6	15	15	14.4	13.6	10
Schmelztemperatur		1548	1569	1571	1490	1529	1564	1495	1490	1518

VII. Das Feld vom Aluminiumoxyd (Al_2O_3) (7-*I*-Al_2O_3-*H*-11). In dem vorläufigen Bericht war ein Feld angegeben, zwischen diesem Gebiet und dem für Al_2SiO_5, das einer Verbindung von unbekannter Zusammensetzung und unbekannten Eigenschaften angehören sollte. Die sorgfältigere Untersuchung hat gezeigt, daß die vermutete neue Verbindung nichts als Aluminiumoxyd ist. Die meisten Schmelztemperaturen in diesem Feld sind so hoch, daß sie sich der Bestimmung entziehen; für gewisse Zusammensetzungen sind sie in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Schmelztemperatur verschiedener Gemische im Gebiet 7-*I*-Al_2O_3-*H*-11. Primäre Phase ist Al_2O_3 (Smp. 2050°).[1]

Zusammensetzung in Gew.-%									
	CaO	14	18.5	20	23.5	28.5	29	30	29
	Al_2O_3	38.5	39	40	41.5	39.5	40	42.5	50.5
	SiO_2	47.5	42.5	40	35	32	31	27.5	20.5
Schmelztemperatur		1575	1550	1560	1530	1395	1430	1475	1550

VIII. Das Feld von Calcium-*ortho*-silikat (Ca_2SiO_4) (*B'*-4-14-15-16-*C*). Ca_2SiO_4 kommt in drei Formen vor, von denen zwei (α und β) stabil sind, während eine (β') instabil ist; alle drei finden sich in diesem Feld. Die β-Form ist stabil in den Gebieten 19-20-14-15 und 3-4-8, während nahe bei diesem letzten Gebiet die β'-Form recht häufig auftritt. Im übrigen Teil des Feldes ist die α-Form stabil.

Wenngleich Ca_2SiO_4 praktisch keine Änderung seiner optischen Eigenschaften in seinem ganzen Existenzgebiet zeigt, findet doch die Umwandlung $\beta \rightleftharpoons \alpha$ bei verschiedenen Temperaturen statt, die von der Zusammensetzung des untersuchten Gemisches abhängen, wie sich aus Tabelle 6 ergibt.

Tabelle 6.

Änderung der Umwandlungstemperatur $\beta \rightarrow \alpha$ Ca_2SiO_4 durch Gegenwart einer weiteren festen Phase.

Zusammensetzung in Gew.-%							
	CaO	65	60	60	55	52	58
	Al_2O_3	—	5	30	35	38	33
	SiO_2	35	35	10	10	10	9
Umwandlungstemperatur		1420	1415	1395	1395	1415	1395

Ca_2SiO_4 nimmt keine merklichen Mengen von irgendeiner Verbindung, mit der es in diesem System zusammenkommt, in fester

[1] Kanolt, J., *Wash. Acad. Sci.* **3** (1913) 315.

Lösung auf. Im größten Teil dieses Feldes sind die Schmelztemperaturen zu hoch, als daß sie genau bestimmt werden könnten. Die ermittelten Temperaturen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

Schmelztemperatur verschiedener Gemische im Gebiet *B'*-4-14-15-16-*C*. Primäre Phase ist Ca_2SiO_4 (Smp. $2130^0 \pm 20^0$).

Zusammensetzung in Gew.-%	CaO	55	50	50	50	50.7	51.3	50.9
	Al_2O_3	5	10	15	17.5	22	29.7	30.9
	SiO_3	40	40	35	32.5	27.3	19	18.2
Schmelztemperatur		1625	1400	1500	1550	1625	1590	1570
Zusammensetzung in Gew.-%	CaO	50	57	60	52	50	49	50
	Al_2O_3	32.8	30	27.5	38	40	42	42
	SiO_3	17.2	13	12.5	10	10	9	8
Schmelztemperatur		1535	1580	1600	1460	1420	1390	1375

IX. Das Feld von $3CaO.5Al_2O_3$ (11-12-*G*-*H*). $3CaO.5Al_2O_3$ kommt in zwei Formen vor, einer stabilen und einer instabilen, die man gelegentlich in Schmelzen findet. Die Schmelztemperaturen der stabilen Form sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

Schmelztemperatur verschiedener Gemische im Gebiet 11-12-*G*-*H*. Primäre Phase ist $3CaO.5Al_2O_3$ (Smp. $1720^0 \pm 10^0$).

Zusammensetzung in Gew.-%	CaO	49	29	34.3	35	37
	Al_2O_3	30	52	52.7	55	54
	SiO_2	21	19	13	10	9
Schmelztemperatur		1540	1590	1570	1590	1509

X. Das Feld von $CaO.Al_2O_3$. Tabelle 9 enthält die Schmelztemperaturen von verschiedenen Zusammensetzungen aus diesem Feld.

Tabelle 9.

Schmelztemperatur verschiedener Gemische im Gebiet *F*-*G*-12-13-14. Primäre Phase ist $CaO.Al_2O_3$ (Smp. $1600^0 \pm 5^0$).

Zusammensetzung in Gew.-%	CaO	45	48.5	36.7	45	40	47	47.5
	Al_2O_3	47	45	58.1	50	55	49	49.5
	SiO_2	8	6.5	5.2	5	5	4	3.0
Schmelztemperatur		1456	1361	1549	1468	1535	1432	1421

XI. Das Feld von $5CaO.3Al_2O_3$ (*E*-*F*-14-15). $5CaO.3Al_2O_3$ tritt in einer stabilen und einer instabilen Form auf; diese erhält man aus Schmelzen recht häufig. Der Verlauf der Schmelzfläche auf dem engen Gebiet für die stabile Form ergibt sich aus den Schmelztemperaturen der Grenzen, die ermittelt wurden.

XII. Das Feld von $3CaO.Al_2O_3$ (*E*–15–16–17–*D*). $3CaO.Al_2O_3$ ist eine bei ihrem Schmelzpunkt instabile Verbindung, deren Zusammensetzung demnach außerhalb des Stabilitätsfeldes liegt. Tabelle 10 enthält die Schmelztemperaturen verschiedener Zusammensetzungen aus diesem Feld.

Tabelle 10.
Schmelztemperaturen verschiedener Gemische im Gebiet *E*–15–16–17–*D*. Primärphase ist $3CaO.Al_2O_3$.

Zusammensetzung in Gew.-%	CaO	58.5	57.5	52.5	60	55	52.5
	Al_2O_3	33.5	35	41	35	40	42.5
	SiO_2	8	7.5	6.5	5	5	5
Schmelztemperatur		1448	1435	1370	1490	1437	1390

XIII. Das Feld von Tricalciumsilikat, $3CaO.SiO_2$ (16–17–18). $3CaO.SiO_2$ ist ebenso wie $3CaO.Al_2O_3$ bei seinem Schmelzpunkt instabil, aber ungleich $3CaO.Al_2O_3$, liegt das Stabilitätsfeld für $3CaO.SiO_2$ gänzlich innerhalb des ternären Systems. Dies Feld ist nur so schmal, daß der Verlauf der Schmelzfläche aus den Temperaturen der Grenzlinien abgeleitet wurde.

XIV. Das Feld von Calciumoxyd, CaO (*D–CaO–C*). Praktisch sind alle Schmelztemperaturen in diesem Feld zu hoch für die Bestimmung und demnach wurde der Verlauf der Schmelzfläche aus den Schmelztemperaturen der Grenzlinien abgeleitet.

Die Grenzkurven.

Eine Grenzkurve ist die Linie, die zwei Felder trennt und die Temperaturen und Konzentrationen darstellt, bei denen die feste Phase des einen Feldes neben der festen Phase des anderen Feldes, sowie neben Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht ist.

Die Grenzlinien von Fig. 6 stellen die Projektion der Linien des räumlichen Konzentration-Temperatur-Modelles auf die horizontale Ebene dar. Um den Verlauf der Temperaturen auf diesen Linien zu veranschaulichen, haben wir Projektionen auf eine vertikale Ebene ausgeführt und erhalten so die Grenzkurven von Fig. 7, bei denen die Zahlen und Buchstaben denen von Fig. 6 entsprechen. Die Ordinaten stellen experimentell bestimmte Temperaturen dar.

Die Richtung steigender Temperatur entlang den Grenzkurven (Fig. 7) kann vorausgesagt werden durch Anwendung des Theorems von Van Alkemade auf die Projektionen dieser Kurven (Fig. 6). Betrachten wir z. B. die Grenze 5—2 in Fig. 6 zwischen α-$CaSiO_3$

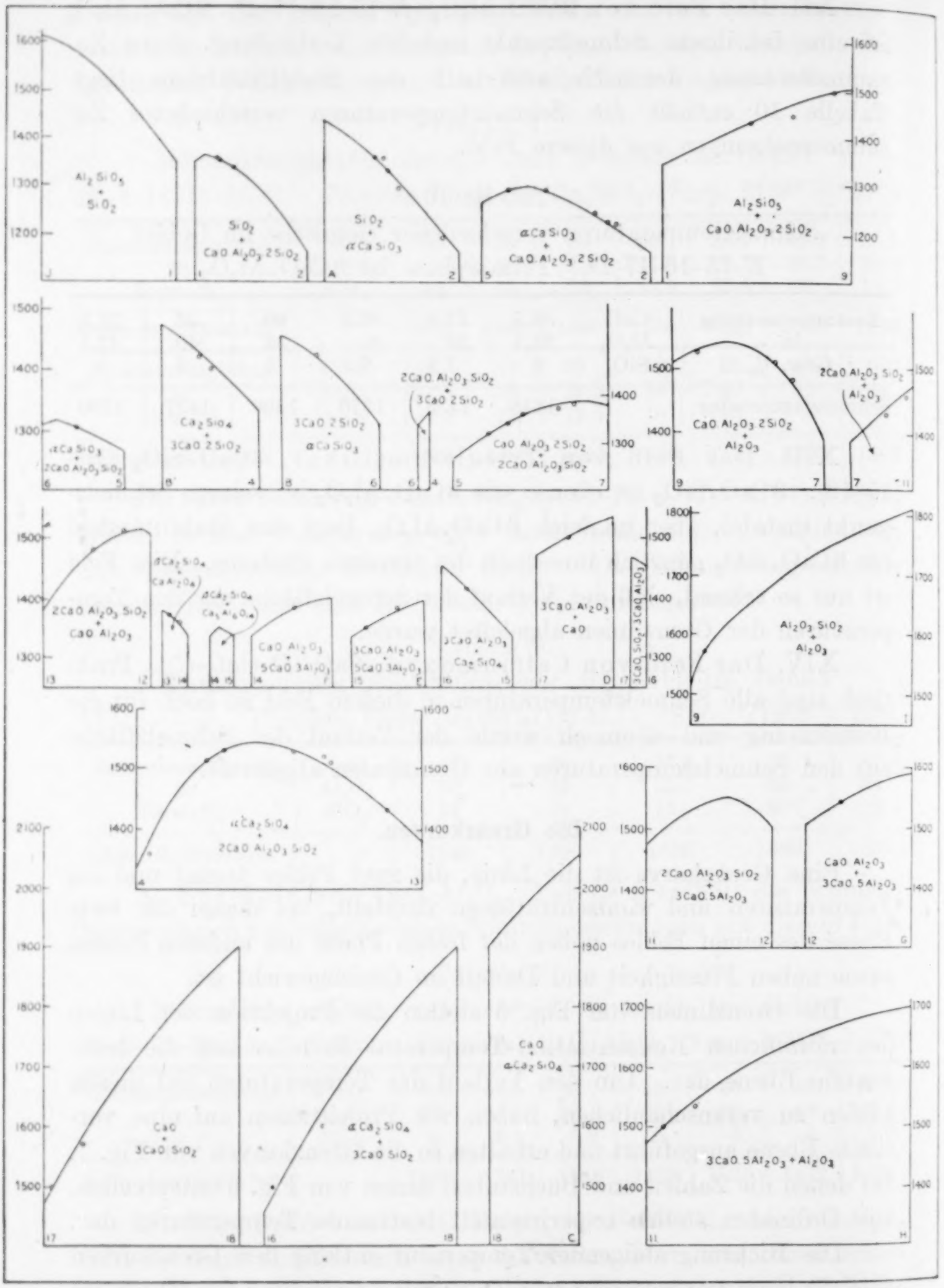


Fig. 7.

Temperatur-Konzentrations-Diagramme von 29 Grenzkurven, die die Grenzen der Felder im ternären System CaO-Al_2O_3-SiO_2 bestimmen.

und $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$. Es ist ganz augenscheinlich, daß eine gerade, die Zusammensetzungen der beiden Verbindungen verbindende Linie die Grenze 5—2 schneiden muß, und aus dem Theorem von ALKEMADE folgt dann, daß der Schnittpunkt ein Temperaturmaximum auf dieser Grenze 5—2 darstellt. Das Konzentrations-Temperatur-Diagramm für die Grenze 5—2 in Fig. 7 zeigt dies Maximum. In Fig. 6 finden sich 9 Grenzlinien, auf denen man Maximaltemperaturen zu erwarten hätte; und das Konzentrations-Temperatur-Diagramm (Fig. 7) zeigt, daß auf allen diesen Grenzkurven experimentell ein solches Maximum aufgefunden ist. Wenn wir nun die Grenze 1—9 zwischen Al_2SiO_5 und $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ betrachten, so ist augenscheinlich, daß eine gerade Linie zwischen den Zusammensetzungen dieser beiden Verbindungen die Grenze 1—9 nur dann schneiden würde, wenn man die Kurve über den Punkt 9 hinaus verlängerte. Demnach folgt aus dem Theorem von ALKEMADE, daß die Temperaturen von 1—9 kontinuierlich von Punkt 1—9 ansteigen. Das Konzentrations-Temperatur-Diagramm für die Grenze 1—9 in Fig. 7 zeigt, daß dies der Fall ist. Es sind 19 von diesen Grenzkurven vorhanden, auf denen die Temperatur kontinuierlich steigt, d. h. 19 Grenzkurven zeigen kein Maximum.

Angenäherte Temperaturen auf den Grenzkurven können abgeleitet werden durch Extrapolation aus den Schmelztemperaturen, die für Punkte innerhalb der Felder bestimmt sind; aber für die genaueren Temperaturen sind Erhitzungskurven und Abschreckungsversuche erforderlich. Für die experimentelle Bestimmung der Temperatur eines Punktes auf der Grenzkurve ist es nicht notwendig, ein Gemisch der Zusammensetzung dieses Punktes anzuwenden, vielmehr kann jede Zusammensetzung benutzt werden, die auf einer geraden Linie liegt, welche durch den auf der Grenzkurve zu bestimmenden Punkt und die Zusammensetzung einer der beiden festen Phasen geht, die sich auf dieser Grenzkurve begegnen. Der Grund hierfür ergibt sich deutlich, wenn wir die aufeinanderfolgenden Änderungen betrachten, die beim Erhitzen eines ternären Gemisches stattfinden.

Auf Erhitzungskurven für ternäre Gemische entspricht der erste Knick (Wärmeabsorption) gewöhnlich der Temperatur eines Quintupelpunktes. Setzt man die Erhitzung fort, so geht das Schmelzen weiter, und das Gleichgewicht folgt einer Grenzkurve, bis die eine der beiden im Gleichgewicht mit Flüssigkeit und Dampf vorhandenen Phasen völlig geschmolzen ist; bei diesem Punkt finden wir den zweiten Knick, der die Schmelztemperatur des betreffenden

Punktes auf der Grenzkurve darstellt. Jeder Punkt der Grenzkurven stellt die Zusammensetzung der Flüssigkeit dar, die bei diesem Punkt im Gleichgewicht ist mit dem noch festen Teil des Gemisches; aber wenn wir der Grenzkurve entlang gefolgt sind, bis sie die gerade Linie schneidet, die durch die Zusammensetzung des untersuchten ternären Gemisches und die Zusammensetzung der primären Phase des Gemisches geht, dann verläßt der Ort der Punkte, die die Zusammensetzung der flüssigen Phase darstellen, die Grenzkurve und verläuft in das benachbarte Feld auf der geraden Linie.

Eine vollständigere Besprechung der Änderungen, die beim Erhitzen eines ternären Gemisches stattfinden, wird bei der Betrachtung der ternären Kristallisationskurven erfolgen. Augenblicklich schien es ausreichend zu zeigen, daß die Temperatur für irgendeinen Punkt auf einer Grenzkurve bestimmt werden kann aus einer Anzahl verschiedener Gemische; daß ferner für irgendein ternäres Gemisch der Punkt, bei dem seine Erhitzungskurve die Grenzkurve verlassen wird, bekannt ist; und daß der zweite Knick auf einer Erhitzungskurve gewöhnlich die Temperatur eines Punktes auf der Grenzkurve ist. Für die ternären Gemische, bei denen der zweite Knick der Erhitzungskurve keine Temperatur der Grenzkurve ist, wird es notwendig, durch Abschrecken die Temperatur zu bestimmen, bei welcher während des Erhitzens das Gemisch die Zusammensetzung die Grenzkurve verläßt. Dies geschieht, indem man die Temperatur bestimmt, oberhalb welcher man nach Beobachtung mit dem Mikroskop eine feste kristallisierte Phase in Glas eingebettet erhält und unterhalb welcher zwei kristallisierte Phasen in Glas (Flüssigkeit) eingebettet sind.

Die für diese Temperaturen auf den Grenzkurven erhaltenen Daten werden nicht mitgeteilt werden, da die für diese Linien wesentlichen Temperaturen später als Quintupel- und Quadrupelpunkte angegeben werden.

Die Quintupelpunkte. Ein Quintupelpunkt, der gemeinsame Punkt für drei Grenzkurven, ist derjenige Punkt, bei dem drei feste Phasen neben Lösung und Dampf im Gleichgewicht sind. Ein Quintupelpunkt hat eutektischen Charakter, wenn er die niedrigste Temperatur der drei Grenzkurven darstellt, denen er gemeinsam angehört.

Die Temperatur eines Quintupelpunktes kann an irgendeinem Gemisch der bei diesem Quintupelpunkt vorhandenen festen Phasen bestimmt werden (da alle ternären Gemische mehr oder weniger von der Mischung des Quintupelpunktes enthalten) entweder durch

Erhitzungskurven oder durch Abschreckversuche, durch die es ermöglicht wird, die Temperatur festzulegen, oberhalb welcher zwei kristallisierte Phasen in Glas eingebettet erhalten werden und unterhalb welcher drei feste kristallisierte Phasen entstehen; das heißt: die Temperatur, bei der in einem ternären Gemisch zuerst Glas entsteht, ist die Temperatur des Quintupelpunktes für dies Gemisch. Bei der Besprechung der Daten für die Quintupelpunkte werden wir zuerst die eutektischen Punkte betrachten, von denen 8 vorhanden sind, und später die 13 Quintupelpunkte ohne eutektischen Charakter.

Eutektische Punkte. Bei der Behandlung von Legierungen, die mehr oder weniger von einem eutektischen Gemisch enthalten, ist oft besprochen worden, was man unter „eutektischer Struktur" versteht; sie wird durch Benutzung des Mikroskopes leicht erkannt. Beim Arbeiten mit Silikatschmelzen sind Erscheinungen dieser Art nur selten zu beobachten; mit anderen Worten, ein eutektisches Gemisch von Silikaten hat im allgemeinen keine besondere Struktur, die sich von anderen Gemischen unterscheidet. Andererseits sind eutektische Gemische von Silikaten außerordentlich feinkörnig, und es ist sehr schwierig, Kristalle zu entwickeln oder wachsen zu lassen in einem Gemisch, das große Mengen des Eutektikums enthält.

Es folgt nunmehr eine Liste der eutektischen Gemische, die die Zusammensetzung nach Gewichtsprozenten von CaO, Al_2O_3 und SiO_2 sowie die entsprechenden Temperaturen enthält. Alle Daten, auf denen die Temperatur eines einzelnen eutektischen Punktes beruht, sind mitgeteilt; aus Mangel an Raum ist es jedoch nur möglich, einen Wert (das Mittel einer großen Zahl von Bestimmungen) für alle anderen eutektischen Punkte anzugeben. Die Nummer, welche jedem eutektischen Punkt beigefügt ist, entspricht der Nummer in Fig. 6.

Punkt 2 ist das Eutektikum für SiO_2, α-$CaSiO_3$ und $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ (23.25% CaO, 14.75% Al_2O_3, 62% SiO_2). Seine Schmelztemperatur ($1165^0 \pm 5^0$) ist abgeleitet aus den in Tabelle 11 zusammengestellten Werten für verschiedene Gemische.

Punkt 1 ist das Eutektikum für Al_2SiO_5, $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ und SiO_2 (9.8% CaO, 19.8% Al_2O_3, 70.4% SiO_2); $1345^0 \pm 5^0$.

Punkt 5 ist das Eutektikum von $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$, $CaSiO_3$ und $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ (38% CaO, 20% Al_2O_3, 42% SiO_2); $1265^0 \pm 5^0$.

Punkt 6 ist das Eutektikum von $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$, $CaSiO_3$ und $3CaO.2SiO_2$ (47.2% CaO, 11.8% Al_2O_3, 41% SiO_2); $1310^0 \pm 5^0$.

Punkt 7 ist das Eutektikum für Al_2O_3, $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ und $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ (29.2% CaO, 39% Al_2O_3, 31.8% SiO_2); $1380^0 \pm 5^0$.

Tabelle 11.

Schmelzpunkt des Eutektikums 2 für $CaSiO_3 + CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2$, bestimmt aus verschiedenen Zusammensetzungen.

Zusammensetzung in Gew.-%											
	CaO	25	20	15	30	25	20	15	35	30	25
	Al_2O_3	5	10	15	5	10	15	20	5	10	15
	SiO_2	70	70	70	65	65	65	65	60	60	60
Schmelztemperatur		1171	1183	1174	1165	1175	1173	1173	1170	1175	1172
		1172	1174	1175	1165	1175	1177	1175	1171	1169	1173
		1169	1183	1175	1165	1174		1173	1170	1173	1171
				1174	1165			1169		1172	
				1174						1171	
				1173							
Mittel		1171	1180	1174	1165	1175	1175	1172	1170	1172	1172
Zusammensetzung in Gew.-%											
	CaO	20	15	40	35	25	20	23.5	30	35	
	Al_2O_3	20	25	5	10	20	25	14.5	10	10	
	SiO_2	60	60	55	55	55	55	62	60	55	
Schmelztemperatur		1167	1168	1165	1171	1176	1173	1165	1165	1170	
		1171	1163		1174	1173	1178	Abschreckung			
		1172	1167		1174		1178				
		1173	1167								
			1166								
Mittel		1171	1166	1173	1175	1175	1176	1165	1165	1170	

Punkt 12 ist das Eutektikum von $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$, $3CaO.5Al_2O_3$ und $CaO.Al_2O_3$ (37.5% CaO, 53.25% Al_2O_3, 9.25% SiO_2); $1505^0 \pm 5^0$.

Punkt 14 ist das Eutektikum für Ca_2SiO_4, $5CaO.3Al_2O_3$ und $CaO.Al_2O_3$ (49.5% CaO, 43.7% Al_2O_3, 6.8% SiO_2); $1335^0 \pm 5^0$.

Punkt 15 ist das Eutektikum für Ca_2SiO_4, $5CaO.3Al_2O_3$ und $3CaO.Al_2O_3$ (52% CaO, 41.2% Al_2O_3, 6.8% SiO_2); $1335^0 \pm 5^0$.

Die einzige zufriedenstellende Methode zur Bestimmung der Schmelzpunkte der Eutektika 14 und 15 ist das Abschreckungsverfahren. Bei dem Versuch, die Temperaturen des Schmelzens dieser beiden Eutektika durch Erhitzungskurven zu bestimmen, erhielt man keine zufriedenstellenden Ergebnisse und zwar aus den folgenden Gründen:

1. $5CaO.3Al_2O_3$ sowohl im reinen Zustand wie in ternären Gemischen, siedet auf, wenn man es fein gepulvert auf eine Temperatur erhitzt, bei der das Schmelzen beginnt; und es siedet um so heftiger, je höher die Temperatur steigt. Der größte Teil einer Beschickung von 20 g siedet aus einem Platintiegel von 100 ccm fort. Wenn man große Stücke dieser Verbindung oder ternäre Gemische, in denen eine beträchtliche Menge dieser Verbindung enthalten ist,

zum Schmelzen bringt, so tritt diese Erscheinung nicht auf. Die Ursache für dieses Sieden haben wir nicht vollständig untersucht; wahrscheinlich ist sie auf absorbiertes Gas zurückzuführen, das erst beim Schmelzen entweicht. Wir wissen nur, daß dieses Sieden Störungen verursacht, wenn es bei einer Beschickung auftritt, von der wir die Erhitzungskurve zu ermitteln wünschen. 2. Die instabile Form von $5CaO.3Al_2O_3$ erscheint und verschwindet in Schmelzen des ternären und des binären Systemes. Hierdurch werden unbestimmte und unregelmäßige Knicke beim Erhitzen hervorgerufen, die bei fast jeder Temperatur auftreten können. Aus diesen Gründen lassen sich zufriedenstellende Knicke auf den Erhitzungskurven für diese beiden Eutektika nicht erhalten, ausgenommen für die Gemische, die nur eine kleine Menge von $5CaO.3Al_2O_3$ enthalten. In diesen Fällen aber ist nur so wenig Eutektikum vorhanden, daß der Knick nicht sehr scharf ausgeprägt ist.

Nichteutektische Quintupelpunkte. Die Daten für die nichteutektischen Quintupelpunkte sind in derselben Weise angegeben, wie für die eutektischen Punkte, d. h. es ist die vollständige Beobachtungsreihe, aus der die Temperatur eines Punktes abgeleitet ist, mitgeteilt, jedoch nur ein Wert (das Mittel einer großen Zahl von Bestimmungen) für jeden der anderen Punkte. Die Nummer, mit der jeder Quintupelpunkt bezeichnet ist, entspricht der Nummer von Fig. 6.

Tabelle 12.

Schmelztemperatur: Quintupelpunkt 4 für β-$2CaO.SiO_2$, $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ und $3CaO.2SiO_2$, bestimmt aus verschiedenen Gemischen.

Zusammensetzung in Gew.-%						
	CaO	60	55	45	55	48.5
	Al_2O_3	5	10	30	5	12
	SiO_2	35	35	25	40	39.5
Schmelztemperatur		1333	1337	1334	1333	1337
		1334	1337	1337	1336	Abschreckung
		1334	1338	1337	1333	
		1332	1339	1336		
			1340	1336		
			1341			
Mittel		1333	1338	1336	1333	1337

Punkt 4 ist der Quintupelpunkt für $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$, β-Ca_2SiO_4 und $3CaO.2SiO_2$ (48.2% CaO, 11.9% Al_2O_3, 39.9% SiO_2). Seine Schmelztemperatur $1335^0 \pm 5^0$ hängt ab von den für verschiedene Gemische erhaltenen Werten, wie aus Tabelle 12 hervorgeht.

Punkt 3 ist der Quintupelpunkt für α-$2CaO.SiO_2$, β-$2CaO.SiO_2$ und $3CaO.2SiO_2$ (53.0% CaO, 4.8% Al_2O_3, 42.8% SiO_2); $1415^0 \pm 5^0$.

Punkt 8 ist der Quintupelpunkt von α-$2CaO.SiO_2$, β-$2CaO.SiO_2$ und $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ (49% CaO, 14.4% Al_2O_3, 36.6% SiO_2); $1415^0 \pm 5^0$.

Punkt 9 ist der Quintupelpunkt von Al_2O_3, $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ und $Al_2O_3.SiO_2$ (15.6% CaO, 36.5% Al_2O_3, 47.9% SiO_2); $1512^0 \pm 5^0$.

Punkt 10 ist der Quintupelpunkt von SiO_2 (Tridymit), SiO_2 (Cristobalit) und $Al_2O_3.SiO_2$ (Sillimanit). (6.6% CaO, 17.6% Al_2O_3, 75.8% SiO_2); 1470^0.

Punkt 11 ist der Quintupelpunkt für $3CaO.5Al_2O_3$, $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ und Al_2O_3 (31.2% CaO, 44.5% Al_2O_3, 24.3% SiO_2); $1475^0 \pm 5^0$.

Punkt 13 ist der Quintupelpunkt für $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$, $2CaO.SiO_2$ und $CaO.Al_2O_3$ (48.3% CaO, 42% Al_2O_3, 9.7% SiO_2); $1380^0 \pm 5^0$.

Punkt 16 ist der Quintupelpunkt für $3CaO.Al_2O_3$, $3CaO.SiO_2$ und $2CaO.SiO_2$ (58.3% CaO, 33.0% Al_2O_3, 8.7% SiO_2); $1455^0 \pm 5^0$.

Punkt 17 ist der Quintupelpunkt für CaO, $3CaO.Al_2O_3$ und $3CaO.SiO_2$ (59.7% CaO, 32.8% Al_2O_3, 7.5% SiO_2); $1470^0 \pm 5^0$.

Punkt 18 ist der Quintupelpunkt für CaO, $2CaO.SiO_2$ und $3CaO.SiO_2$ (68.4% CaO, 9.2% Al_2O_3, 22.4% SiO_2); $1900^0 \pm 20^0$.

Punkt 18 wurde ermittelt durch Extrapolation auf den Grenzkurven 16—18 und 17—18. Die Richtung der unteren Teile dieser Kurven — bei Temperaturen bis 1600^0 — bestimmte man durch Abschreckung; die Temperaturen der oberen Teile liegt außerhalb des Gebietes von Temperaturmessungen, so daß weder die Lage, noch die Temperatur von Punkt 18 sehr genau bestimmt ist. Punkt 18 ist die Dissoziationstemperatur vom $3CaO.SiO_2$.

Punkt 19 ist der Quintupelpunkt für α-$2CaO.SiO_2$, β-$2CaO.SiO_2$ und $3CaO.Al_2O_3$ (54.5% CaO, 38% Al_2O_3, 7.5% SiO_2); 1390^0.

Punkt 20 ist der Quintupelpunkt von α-$2CaO.SiO_2$, β-$2CaO.SiO_2$ und $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ (48.7%CaO, 39.3% Al_2O_3, 12% SiO_2); 1430^0.

Zusammenfassung: Das Konzentrations-Temperatur-Modell.

Auf den voraufgehenden Seiten haben wir die Gleichgewichtstemperaturen, soweit sie sich mit unserem Apparat bestimmen ließen, für die drei binären Systeme und für das ternäre System mitgeteilt; mit anderen Worten, wir haben die Temperaturen angegeben, die den Quintupelpunkten, den Grenzkurven und den Feldern entsprechen. Durch Interpolationen aus den festgelegten Schmelztemperaturen können wir Linien konstanter Temperatur

oder Isothermen ableiten; dies ist erfolgt für Zwischenräume von je 100° von 1200° bis 1700°, und die entstehende Zeichnung ist in Fig. 8 dargestellt, die überdies die Schmelztemperaturen und die Zusammensetzungen jeder Komponente, Verbindung, die Quadrupelpunkte und die Quintupelpunkte enthält.

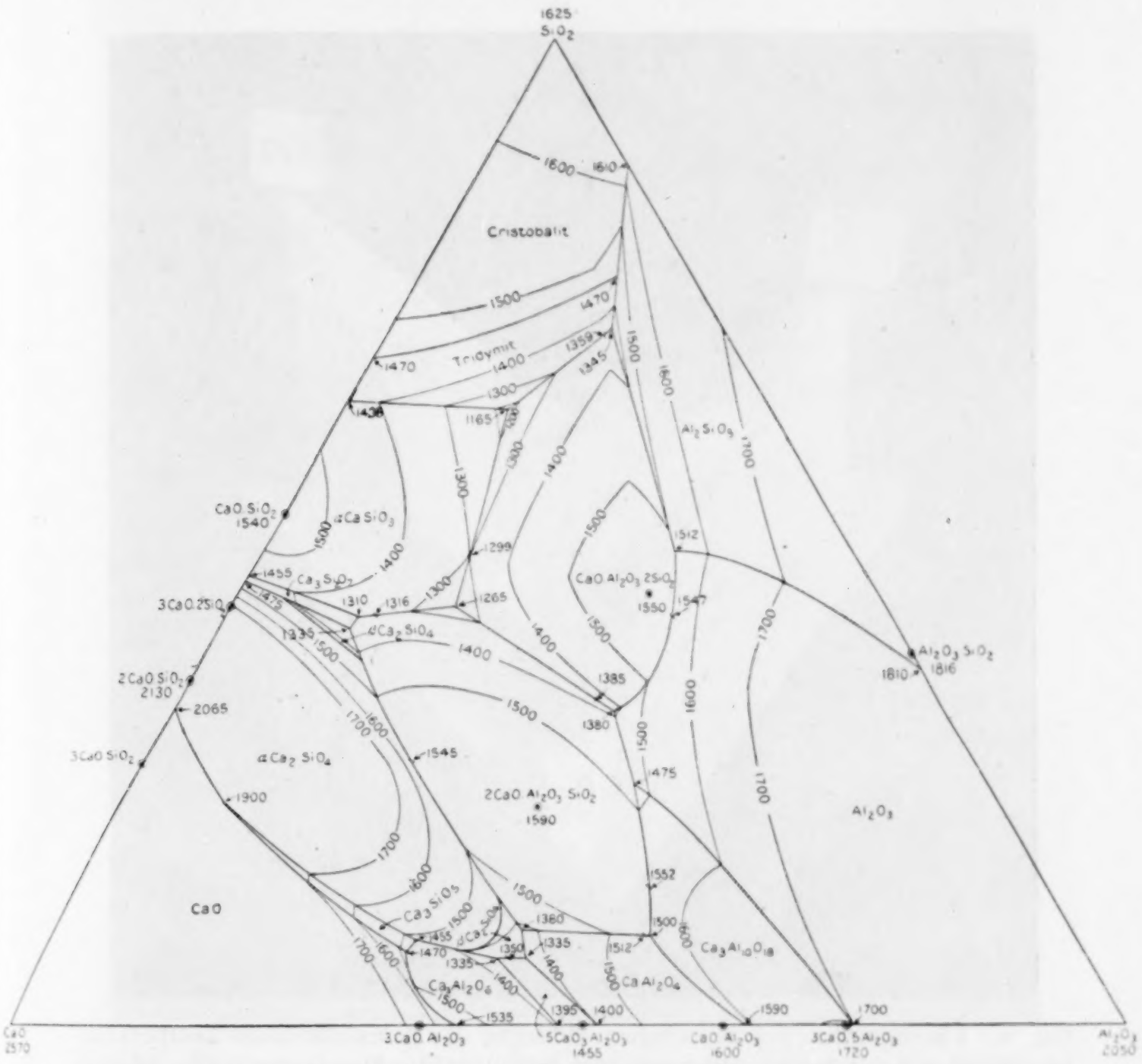


Fig. 8.

Projektion des Temperatur-Konzentrations-Diagrammes des Systemes CaO-Al_2O_3-SiO_2 mit Isothermen und Schmelztemperaturen der Verbindungen und invarianten Punkte.

Wenn man das Konzentrations-Temperatur-Diagramm (Fig. 7) für jede Grenzkurve (Fig. 6) senkrecht auf der Ebene der entsprechenden Projektion jeder Grenzkurve (Fig. 6) errichtet, so stellt man ein räumliches Konzentrations-Temperatur-Modell her, dessen Oberfläche die Schmelztemperaturen aller ternären Mischungen von

CaO–Al_2O_3–SiO_2 darstellt. Eine eingehende Beschreibung des Verfahrens zur Herstellung eines solchen räumlichen Modelles ist in einer Fußnote auf Seite 229 gegeben. Die Photographien eines auf diese Weise gewonnenen räumlichen Modelles sind in den Figg. 9—11 dargestellt. Fig. 9 ist aufgenommen von der SiO_2-Ecke und zeigt die

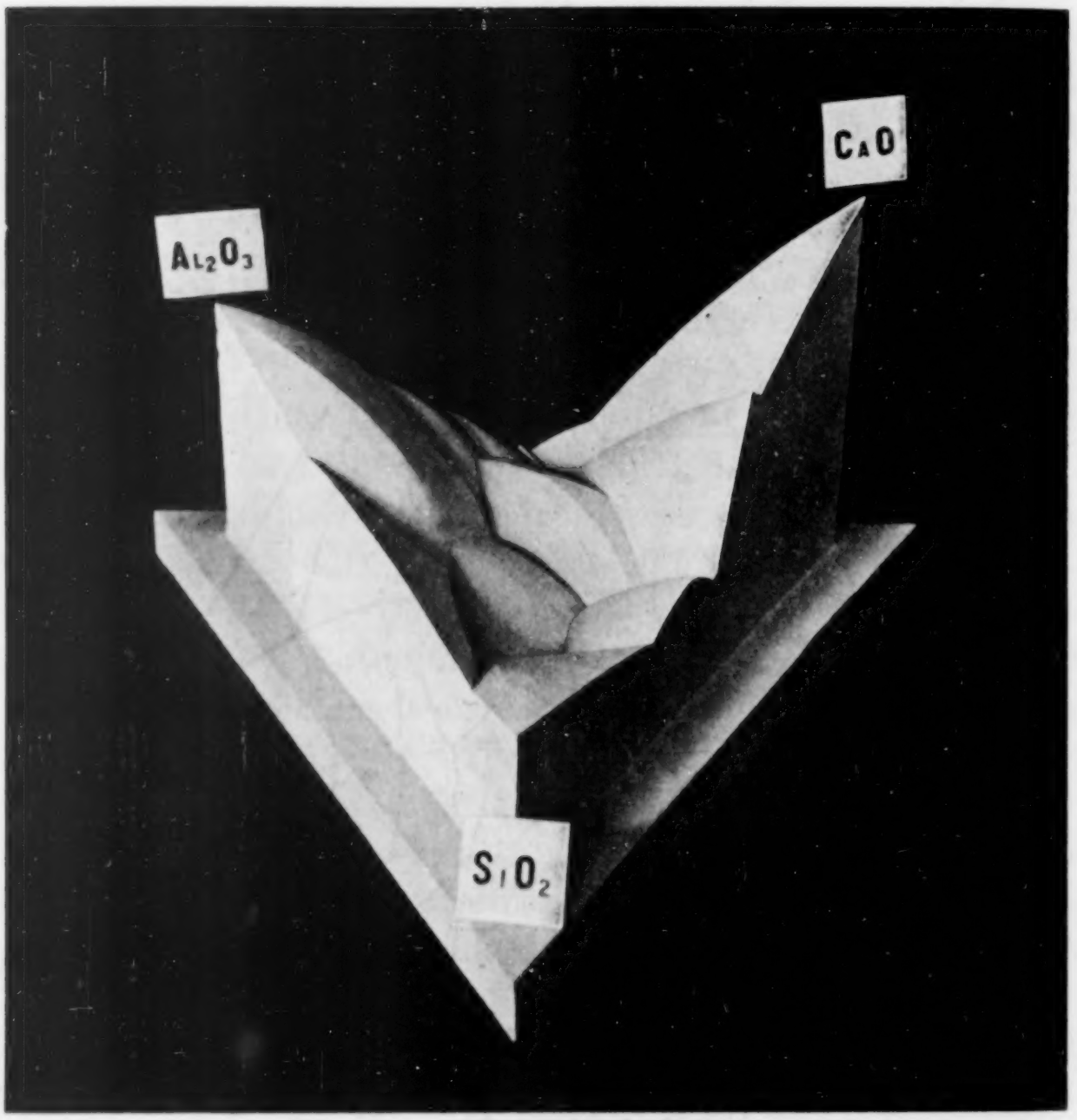


Fig. 9. Photographie des räumlichen Modelles des Konzentrations-Temperatur-Diagrammes des ternären Systems; das Bild läßt die Beziehungen der binären Systeme $CaO—SiO_2$ und $Al_2O_3—SiO_2$ zum ternären System erkennen.

binären Systeme CaO–SiO_2 und Al_2O_3–SiO_2 sowie den Verlauf der ternären Felder, die von diesen beiden binären Systemen ausgehen. In ähnlicher Weise zeigt Fig. 10 die binären Systeme von CaO–Al_2O_3 und Al_2O_3–SiO_2 sowie ihre Beziehung zum ternären System. Fig. 11 ist eine Photographie, die das räumliche Modell direkt von oben zeigt und die relativen Lagen und den Verlauf der verschiedenen Felder erkennen läßt.

Wie man aus den drei Photographien ersieht, hat das Konzentrations-Temperatur-Modell des ternären Systemes CaO–Al_2O_3–SiO_2 das allgemeine Aussehen eines Gebirges; die Berggipfel sind die Schmelzpunkte der Komponenten oder der bei ihrem Schmelzpunkt stabilen Verbindungen; der kontinuierliche Abfall auf den Seiten

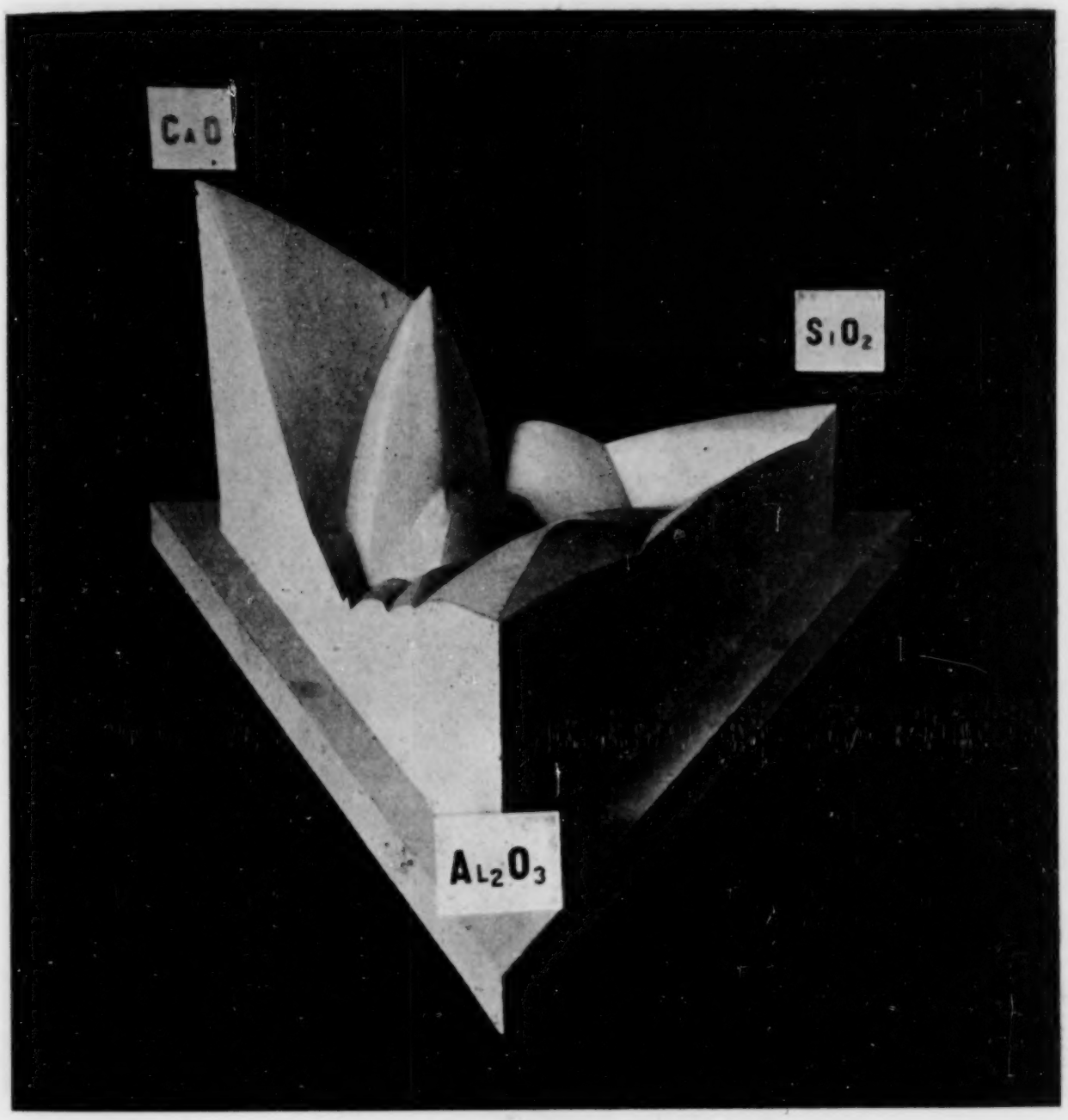


Fig. 10. Photographie des räumlichen Modelles; das Bild zeigt die Beziehung der binären Systeme CaO—Al_2O_3 und Al_2O_3—SiO_2 zum ternären System.

eines jeden Berges stellt die Schmelztemperaturen einer stabilen Verbindung oder Komponente im ternären System dar; wenn eine Unterbrechung im kontinuierlichen Abfall auf der Seite eines Gipfels stattfindet, dann entspricht der Abfall von dieser Unterbrechung bis zum Fuß des Berges den Schmelztemperaturen einer instabilen Verbindung in den ternären Lösungen; die Täler zwischen den Bergen stellen die Grenzkurven

dar; die Punkte, an denen sich die Flüsse in drei Tälern unter Bildung eines Sees vereinigen, sind eutektische Punkte; wenn sich aber zwei Flüsse an einem Punkt vereinigen und dann einen einzigen Strom bilden, dann ist dieser Punkt ein Quintupelpunkt, aber ohne eutektischen Charakter.

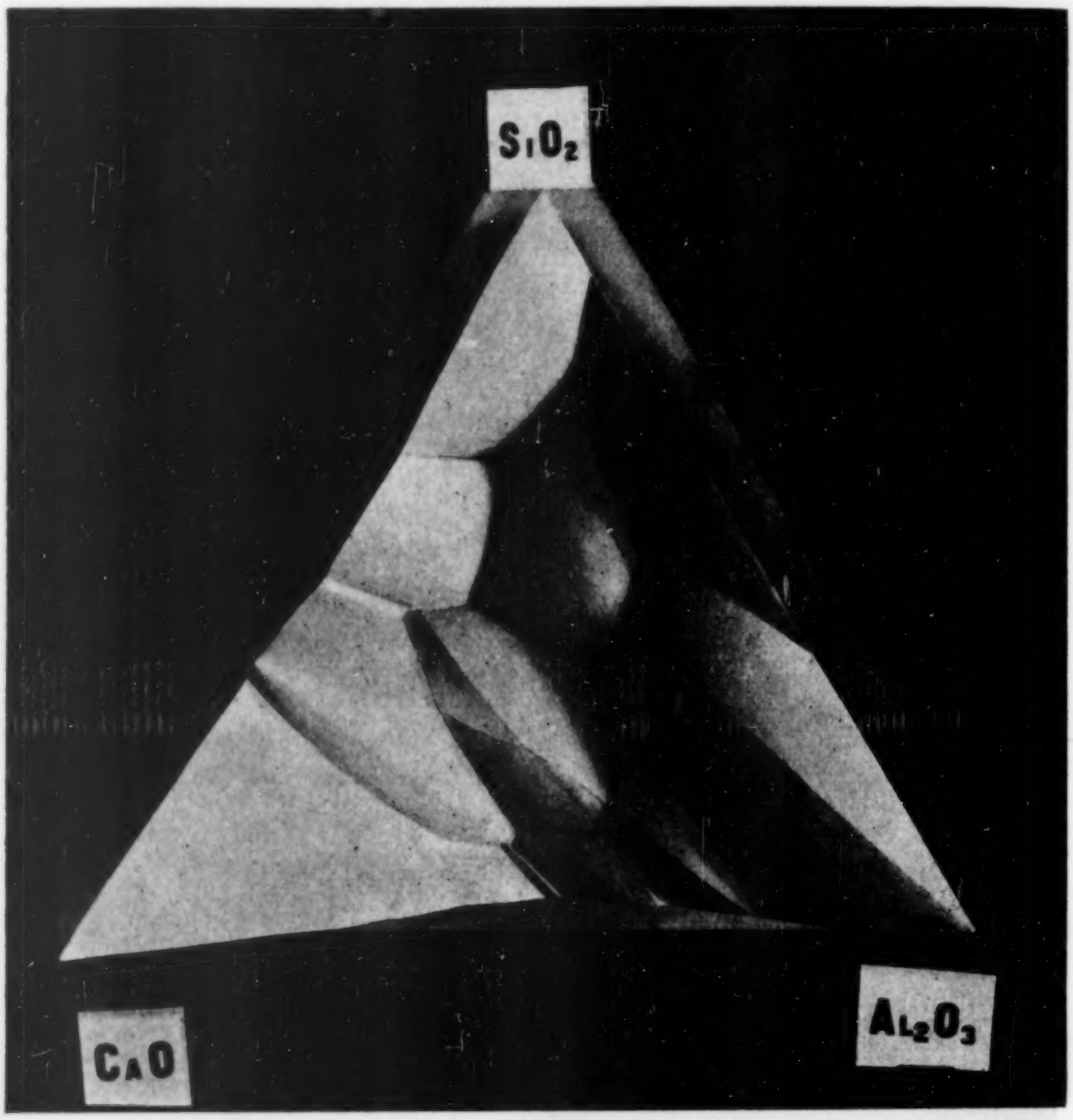


Fig. 11. Photographie des räumlichen Modelles von oben; das Bild zeigt die Beziehungen der verschiedenen Felder.

Einige allgemeine Betrachtungen über das System CaO-Al_2O_3-SiO_2.

In dem Vorausgehenden haben wir die verschiedenen Punkte, Kurven und Existenzgebiete getrennt aufgenommen; wir werden nun dazu übergehen, ihre allgemeineren Beziehungen zu besprechen. Hierbei wird es zweckmäßig sein, jede Komponente mit ihrem Anfangsbuchstaben zu bezeichnen, also $C = CaO$, $A = Al_2O_3$, $S = SiO_2$. Hierdurch vereinfacht sich die Bezeichnung der Verbindungen, es

wird demnach $CS = CaO.SiO_2$, $CAS_2 = CaO.Al_2O_3.2SiO_2$, $C_3A_5 = 3CaO.5Al_2O_3$ usw.

Die verschiedenen binären Systeme im ternären System.

Die Beziehungen sind zu erkennen aus einer Untersuchung der Zeichnung von Fig. 12. In dieser Zeichnung sind außer den Grenz-

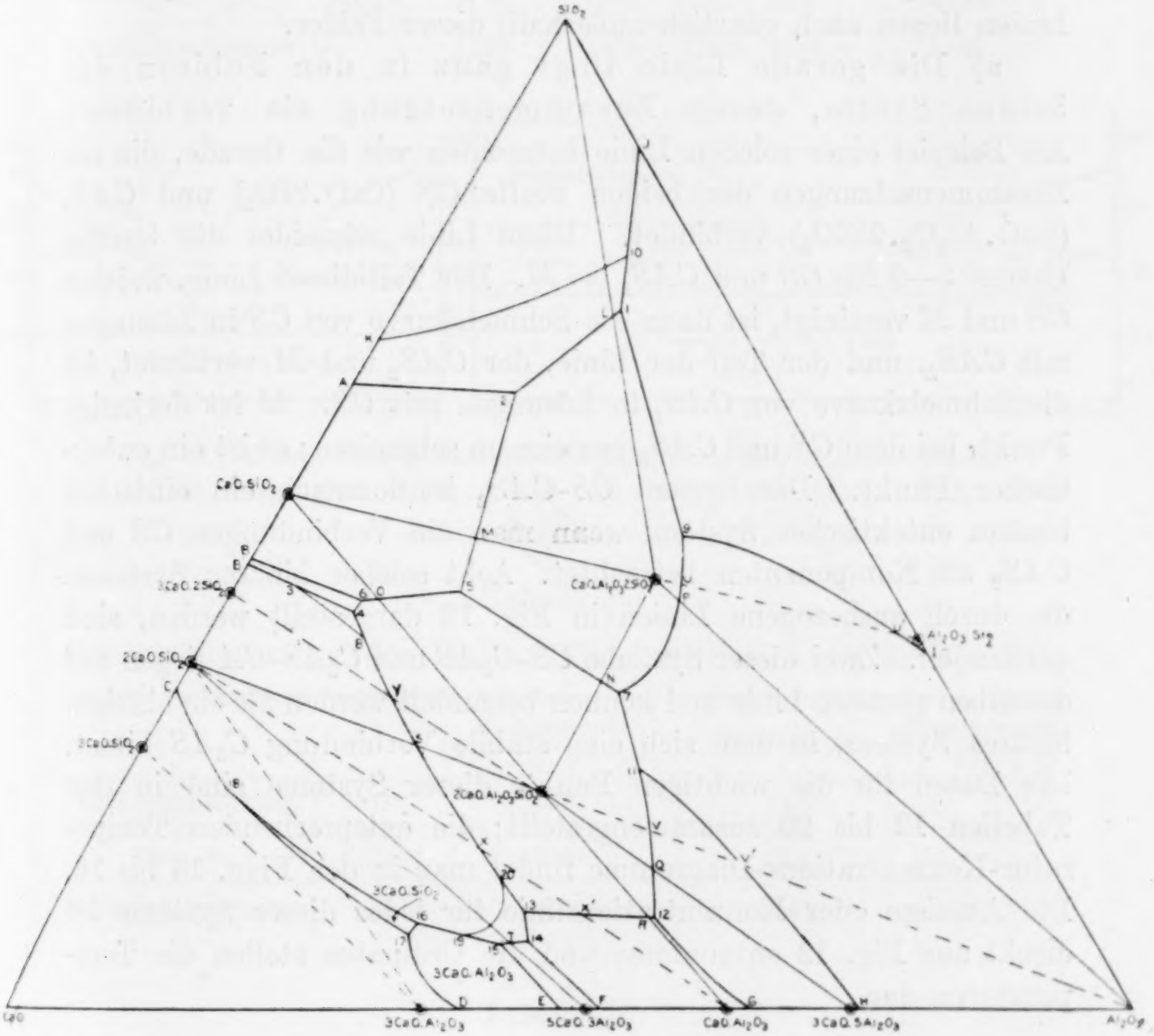


Fig. 12.

Diagramm des ternären Systemes, welches die verschiedenen in ihm vorhandenen binären Systeme zeigt.

kurven gerade Linien eingetragen, die die Zusammensetzungen eines jeden Paares von Verbindungen vereinigen, deren Felder eine gemeinschaftliche Grenzkurve besitzen; jede von diesen geraden Linien, die alle möglichen Gemische der beiden Verbindungen darstellt,

deren Zusammensetzungen sie vereinigt, ist eine horizontale Projektion der Schmelzkurve dieser Gemische in ihren Lösungen. Ein Blick auf die Zeichnung lehrt folgendes: a) Einige der geraden Linien, die voll ausgezogen sind, liegen ganz in den Feldern der beiden Stoffe deren Zusammensetzungen sie verbinden; b) andere, die gestrichelt gezeichnet sind, liegen nur zum Teil in diesen beiden Feldern; c) noch andere liegen zum Teil nur in einem dieser Felder und d) einige Linien liegen auch gänzlich außerhalb dieser Felder.

a) Die gerade Linie liegt ganz in den Feldern der beiden Stoffe, deren Zusammensetzung sie verbindet. Als Beispiel einer solchen Linie betrachten wir die Gerade, die die Zusammensetzungen der beiden Stoffe *CS* ($CaO.SiO_2$) und CAS_2 ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) verbindet. Diese Linie schneidet die ternäre Grenze 5—2 für *CS* und CAS_2 bei *M*. Der Teil dieser Linie, welcher *CS* und *M* vereinigt, ist dann die Schmelzkurve von *CS* in Lösungen mit CAS_2, und der Teil der Linie, der CAS_2 und *M* verbindet, ist die Schmelzkurve von CAS_2 in Lösungen mit *CS*. *M* ist derjenige Punkt, bei dem *CS* und CAS_2 gemeinsam schmelzen; es ist ein eutektischer Punkt. Das System CS-CAS_2 ist demnach ein einfaches binäres eutektisches System, wenn man die Verbindungen *CS* und CAS_2 als Komponenten betrachtet. Acht solcher binärer Systeme, die durch ausgezogene Linien in Fig. 12 dargestellt werden, sind vorhanden. Zwei dieser Systeme CS-C_2AS und C_2AS-CA liegen auf derselben geraden Linie und können behandelt werden als ein einziges binäres System, in dem sich eine stabile Verbindung C_2AS bildet. Die Daten für die wichtigen Punkte dieser Systeme sind in den Tabellen 12 bis 20 zusammengestellt; die entsprechenden Temperatur-Konzentrations-Diagramme findet man in den Figg. 13 bis 16. Die Abszisse oder Konzentrationslinie für jedes dieser Systeme ist direkt aus Fig. 12 entnommen und die Ordinaten stellen die Temperaturen dar.

Tabelle 13.

Schmelztemperatur des binären Systemes SiO_2-$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$.

		Komponente SiO_2	Eutektikum		Komponente $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$
Zusammensetzung in Gew.-%	CaO	0.0	10.5	19.0	20.09
	Al_2O_3	0.0	19.5	34.9	36.63
	SiO_2	100.0	70.0	46.1	43.28
Schmelztemperatur		1625	1359	1542	1550

Tabelle 14.

Schmelztemperatur des binären Systemes $CaO.SiO_2$–$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$.

		Komponente $CaO.SiO_2$	Eutektikum			Komponente $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$
Zusammensetzung in Gew.-%	CaO	48.2	41.4	34.1	27	20.9
	Al_2O_3	0.0	9.0	18.6	27.5	36.63
	SiO_2	51.8	49.6	47.3	45.5	43.28
Schmelztemperatur		1540	1436	1299	1484	1550

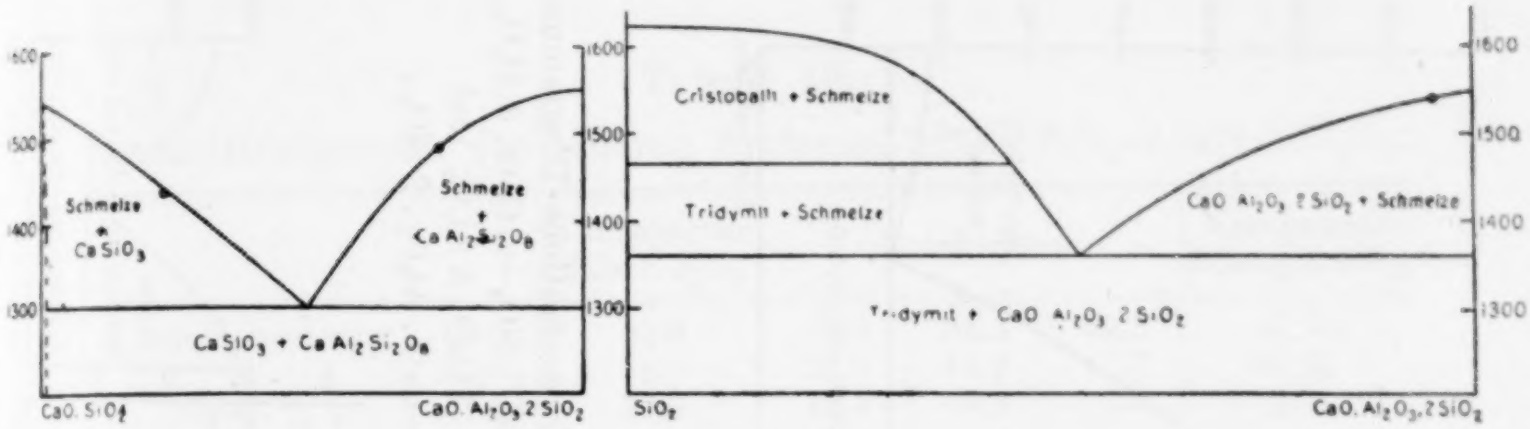


Fig. 13. Temperatur-Konzentrations-Diagramm der binären Systeme $CaO.SiO_2$ — $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ und SiO_2 — $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$.

Tabelle 15.

Schmelztemperatur des binären Systemes $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$–Al_2O_3.

		Komponente $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$	Eutektikum	Komponente Al_2O_3
Zusammensetzung in Gew.-%	CaO	20.09	19.3	0
	Al_2O_3	36.63	39.3	100
	SiO_2	43.28	41.4	0
Schmelztemperatur		1550	1547	2050

Tabelle 16.

Schmelztemperatur des binären Systemes $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$–$2CaO.SiO_2$.

		Komponente $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$	Eutektikum					Komponente Ca_2SiO_4
Zusammensetzung in Gew.-%	CaO	40.83	42.3	45.8	46.6	49.6	50.7	65
	Al_2O_3	37.19	35.0	29.5	28.3	23.7	22.0	0
	SiO_2	21.98	22.7	24.7	25.1	26.7	27.3	35
Schmelztemperatur		1590	1588	1574	1564	1545	1625	2130

Tabelle 17.

Schmelztemperatur d. binär. Systemes $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$-$2CaO.Al_2O_3.Si_2O$.

		Komponente $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$	Eutektikum				Komponente $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$
Zusammensetzung in Gew.-%	CaO	20.09	23.2	30.2	37.75	35.6	40.83
	Al_2O_3	36.63	36.8	36.8	37.25	37.1	37.19
	SiO_2	43.28	40.0	33.0	25.0	27.3	21.98
Schmelztemperatur		1550	1538	1385	1586	1535	1590

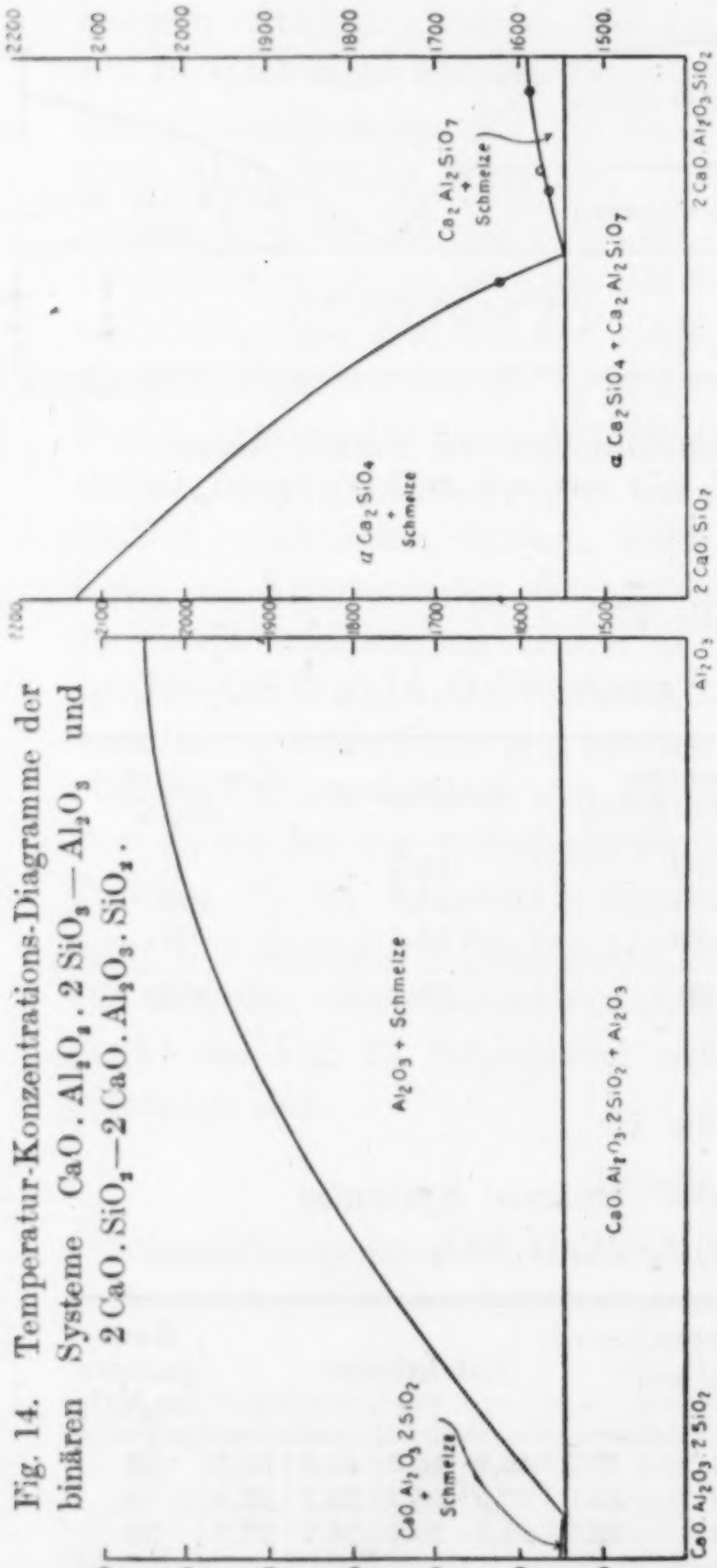


Fig. 14. Temperatur-Konzentrations-Diagramme der binären Systeme $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$—Al_2O_3 und $2CaO.SiO_2$—$2CaO.Al_2O_3.SiO_2$.

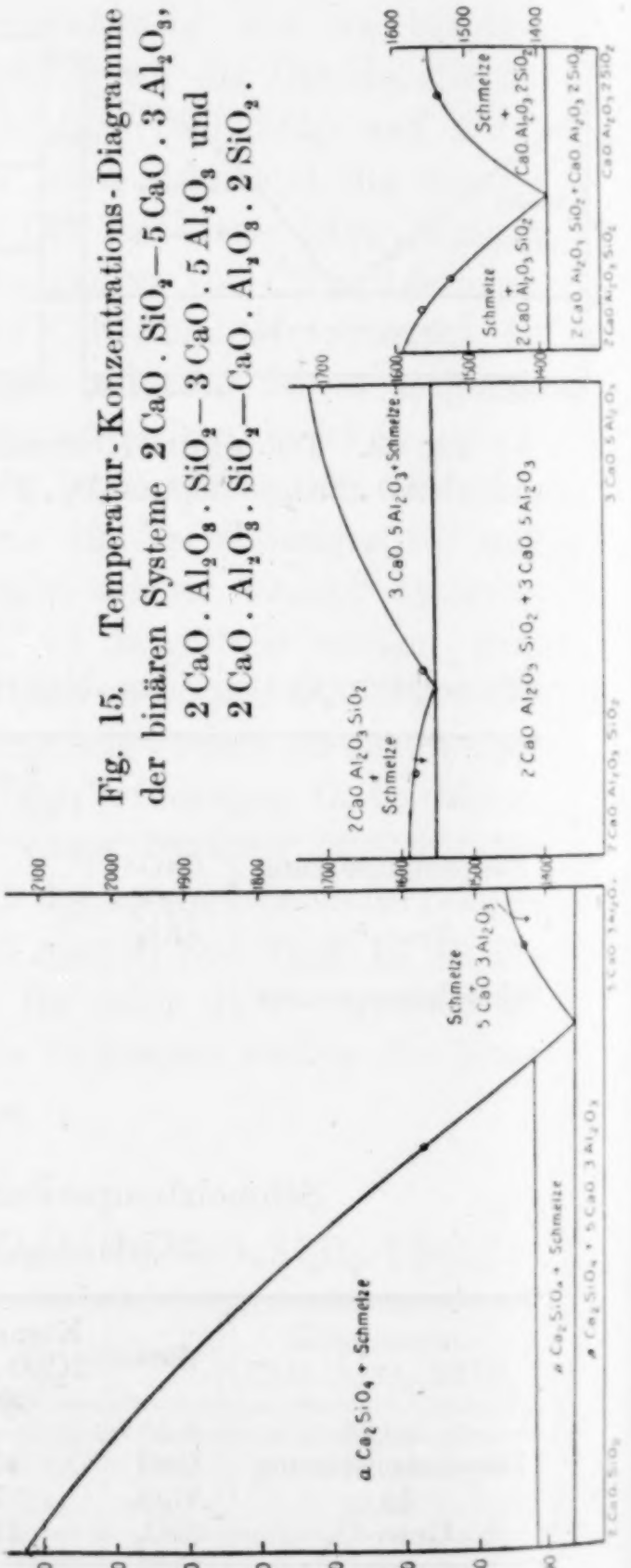


Fig. 15. Temperatur-Konzentrations-Diagramme der binären Systeme $2CaO.SiO_2$—$5CaO.3Al_2O_3$, $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$—$3CaO.5Al_2O_3$ und $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$—$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$.

Tabelle 18.

Schmelztemperatur des binären Systemes $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$-$3CaO.5Al_2O_3$.

		Komponente $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$	Eutektikum			Komponente $3CaO.5Al_2O_3$
Zusammensetzung in Gew.-%	CaO	40.83	38	35.0	34.3	24.78
	Al_2O_3	37.19	44	50.8	52.7	75.22
	SiO_2	21.98	18	14.2	13.0	0.0
Schmelztemperatur		1590	1583	1552	1570	1720

Tabelle 19.

Schmelztemperatur des binären Systemes $2CaO.SiO_2$-$5CaO.3Al_2O_3$.

		Komponente $2CaO.SiO_2$	Eutektikum			Komponente $5CaO_3.3AOl_{23}$
Zusammensetzung in Gew.-%	CaO	65.0	54.5	51.3	49.3	47.78
	Al_2O_3	0.0	32.0	41.9	47.7	52.22
	SiO_2	35.0	13.5	6.8	3.0	0.0
Schmelztemperatur		2130	1575	1350	1432	1455

Tabelle 20.

Schmelztemperatur des binären Systemes $CaSiO_3$-$CaO.Al_2O_3$.

		Komponente $CaSiO_3$	Eutektikum						
Zusammensetzung in Gew.-%	CaO	48.2	48.0	47.0	46.3	45.7	44.3	43.0	41
	Al_2O_3	0.0	2.0	6.3	10.0	13.2	20.0	26.2	36
	SiO_2	51.8	50.0	46.7	43.7	41.1	35.7	30.8	23
Schmelztemperatur		1540	1522	1472	1405	1316	1477	1549	1586

		Komponente $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$	Eutektikum			Komponente $CaO.Al_2O_3$
Zusammensetzung in Gew.-%	CaO	40.83	39.2	37.8	36.7	35.44
	Al_2O_3	37.19	46.0	52.9	58.1	64.56
	SiO_2	21.98	14.8	9.3	5.2	0.0
Schmelztemperatur		1590	1572	1512	1549	1600

b) Die gerade Linie liegt zum Teil innerhalb des Feldes der beiden Stoffe, deren Zusammensetzungen sie verbindet. Wir betrachten z. B. die Linie, die die Verbindung herstellt zwischen CAS_2 ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) und AS ($Al_2O_3.SiO_2$) in Fig. 12. Diese Linie schneidet nicht die Grenze (1—9) zwischen CAS_2 und AS, so daß kein Gemisch besteht, in dem CAS_2 und AS

im Gleichgewicht mit ihrer eigenen Lösung sind; das bedeutet, die Schmelzkurven CAS_2–U für CAS_2 und AS–U' für AS begegnen sich nicht. Diese Schmelzlinien werden getrennt durch die Linie U–U', die das Feld von A kreuzt und die Schmelzkurve von Al_2O_3 in Lösungen vom AS und CAS_2 darstellt; mit anderen Worten: weder CAS_2 noch AS sind stabil in Lösungen von Gemischen auf der Linie U–U'. Dies ist demnach ein Fall, wo zwei Verbindungen, die bei ihren Schmelzpunkten stabil sind und deren Felder eine gemeinsame Grenze haben, keine binäre Reihe bilden, weil die Linie, die die Zusammensetzungen dieser beiden Stoffe verbindet, das Feld einer anderen Verbindung kreuzt. Von diesem Fall haben wir drei Bei-

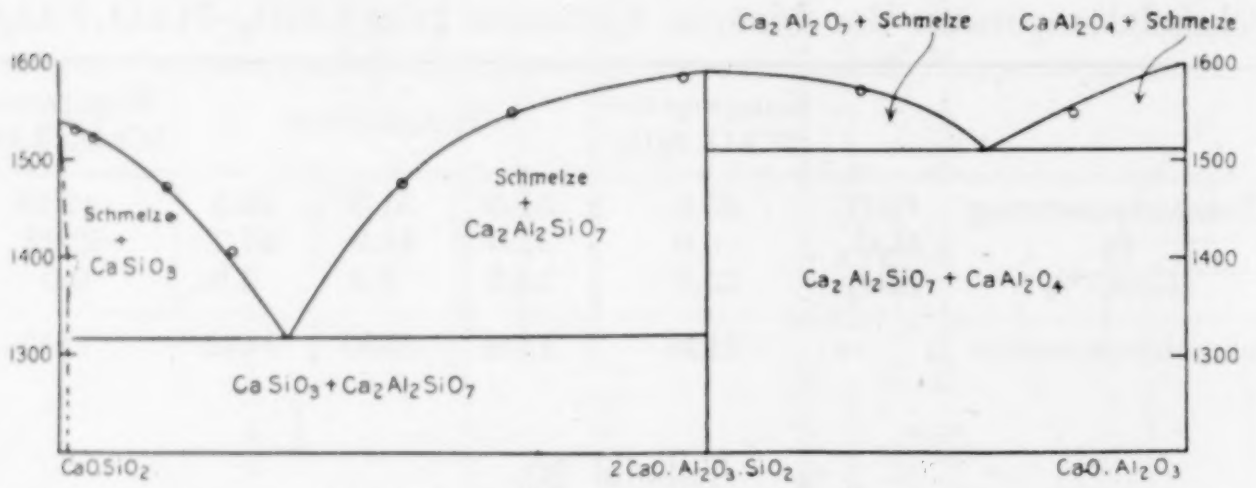


Fig. 16. Temperatur-Konzentrations-Diagramm des binären Systemes $CaO.SiO_2$—$CaO.Al_2O_3$.

spiele; das eine ist bereits besprochen; ferner die Zusammensetzungslinie für C_2S und CA, die das Feld für C_2AS bei X–X' kreuzt, und die Zusammensetzungslinie für C_2AS und A, die das Feld für C_3A_5 bei V–V' kreuzt (Fig. 12).

c) Die Zusammensetzungslinie verbindet in diesem Fall einen stabilen mit einem (bei seinem Schmelzpunkt) instabilen Stoff. Ein Beispiel ist die Linie, die die stabile Verbindung C_2AS mit der Verbindung C_3S_2 vereinigt, die bei ihrem Schmelzpunkt instabil ist. Wie zu erwarten, hat die stabile Verbindung C_2AS eine Schmelzkurve C_2AS–Y, aber die instabile Verbindung C_3S_2 hat keine Schmelzkurve, denn die Zusammensetzungslinie liegt nicht in ihrem Stabilitätsgebiet; dagegen kreuzt die Zusammensetzungslinie das Feld für C_2S und die Linie C_3S_2–Y ist die Schmelzkurve von C_2S in Lösungen von C_3S_2 und C_2AS. Es ist noch ein anderes Beispiel für diesen Fall vorhanden: die Zusammensetzungslinie für die stabile Verbindung C_2S und die instabile Verbindung C_3A, die die Felder für C_3S und C kreuzt.

d) Die Zusammensetzungslinie der Stoffe C_3S und C_3A die beide bei ihrem Schmelzpunkt instabil sind, liegt völlig im Felde für C. Diese Linie ist dann die Schmelzkurve von C in Lösungen von C_3S und C_3A.

Die Kristallisation im ternären System.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind bisher graphisch in Diagrammen dargestellt worden, um das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Phasen des Systemes von CaO–Al_2O_3–SiO_2 erkennen zu lassen. Um diese Daten bei praktischen Untersuchungen nutzbar zu machen, ist es wünschenswert zu wissen, welches die Zusammensetzung der festen Phasen ist, wenn eine ternäre Lösung abgekühlt wird. Die systematische Betrachtung der Theorie der Phasenausscheidung hat W. C. Geer[1] in einer Arbeit durchgeführt, die den Titel trägt „Kristallisation in Systemen dreier Komponenten". Anstatt lediglich hier diese wichtige Untersuchung anzuführen, erschien es wünschenswert, Geers Ableitungen über Kristallisationen in Dreikomponentensystemen ziemlich ausführlich an dieser Stelle nochmals wiederzugeben, da sie die Theorie in sehr vollkommener Weise darstellen; denn wir glauben, daß die Kristallisation ternärer Lösungen selbst bei denen, die damit zu tun haben, nicht so allgemein bekannt ist und daß die Theorie von grundlegender Wichtigkeit für das Verständnis des Verhaltens eines ternären Systemes ist. Wo Geer hypothetische Verbindungen und Bedingungen benutzt hat, haben wir dafür der Wirklichkeit entnommene Daten eingesetzt, um an ihnen die Ableitungen vorzunehmen. Im übrigen ist das hier Gebotene im wesentlichen identisch mit der Abhandlung von Geer, wenn man von einigen kleinen Änderungen in der Anordnung absieht, sowie vom Wortlaut einiger Erläuterungen.

Für die Besprechung der Theorie der Kristallisation in Anwendung auf Lösungen, die nur aus den Komponenten CaO, Al_2O_3 und SiO_2 bestehen, werden wir Fig. 17 benutzen. In dieser Zeichnung sind dieselben Zahlen und Buchstaben für die Bezeichnung der Quintupel- und Quadrupelpunkte angewendet, wie bei den früheren Gleichgewichtsdiagrammen.

Die experimentellen Daten, die in diesem Diagramm dargestellt werden, sind derart, daß alle möglichen theoretischen Typen ternärer Kristallisation, die Geer besprochen hat, darin zu finden sind.

---

[1] *Journ. Phys. Chem.* 8 (1904), 257.

Von der Besprechung werden wir die festen Lösungen ausschließen, da diese nur im Falle des $CaO.SiO_2$ auftreten und auch hier nur bis zu 2% von jeder der Verbindungen, mit denen der genannte Stoff zusammen vorkommt, nämlich SiO_2, $3CaO.2SiO_2$, $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ und $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$.

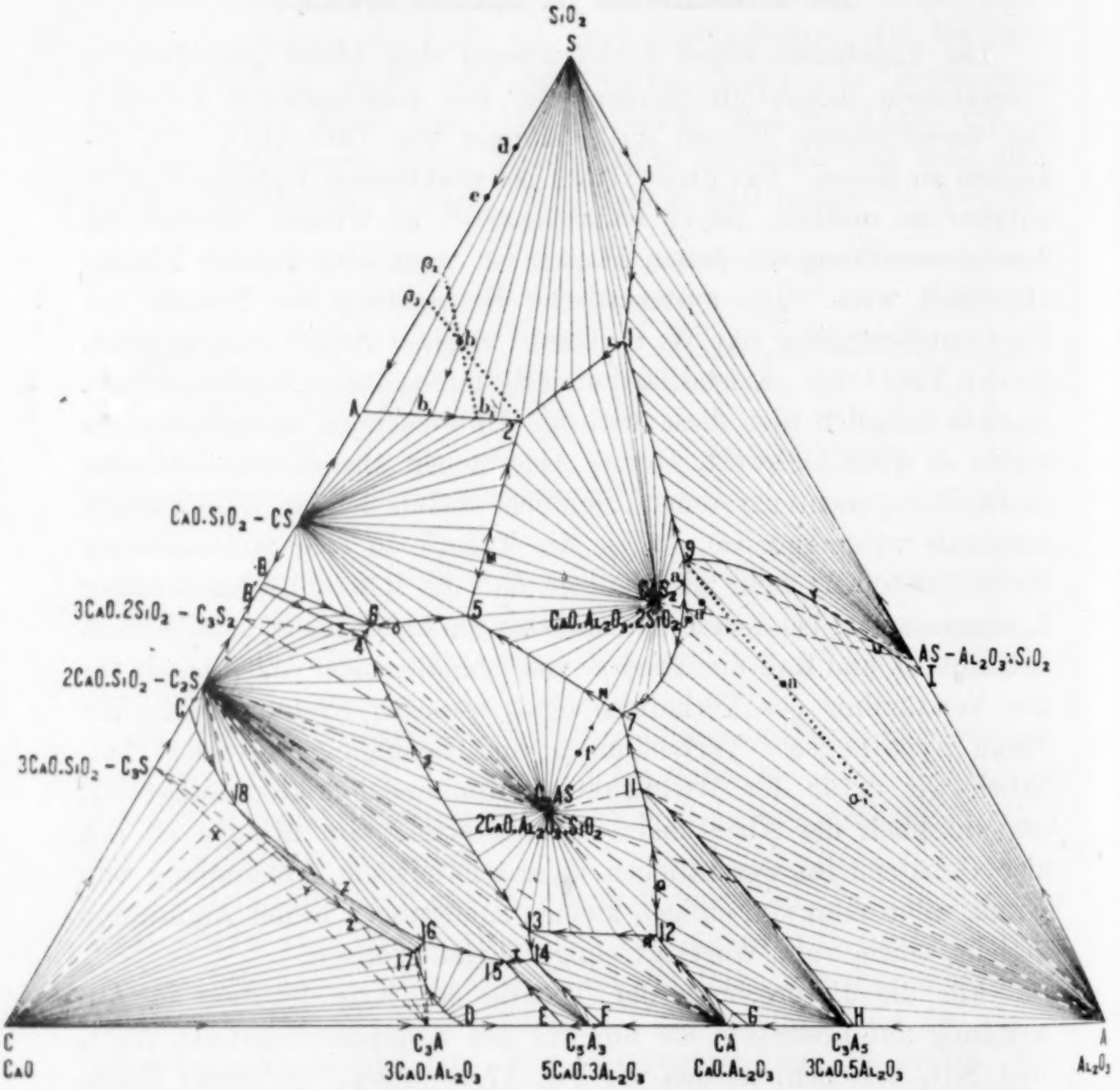


Fig. 17. Gleichgewichtsdiagramm zur Darstellung des Verlaufes der Kristallisation, wenn ternäre Lösungen von CaO, Al_2O_3 und SiO_2 abgekühlt werden.

Wir wollen zunächst den einfachsten Fall der Kristallisation betrachten, der gleichzeitig bei den Lösungen aus CaO, Al_2O_3 und SiO_2 am häufigsten zur Beobachtung gelangt. Für diesen Zweck ist es nützlich, den Teil von Fig. 17, der eingeschlossen wird von dem Dreieck der Linien, die die Zusammensetzungen von S (SiO_2),

CS ($CaO.SiO_2$) und CAS_2 ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) verbinden, als ein besonderes und abgetrenntes ternäres System zu betrachten. Hierdurch erhalten wir ein ternäres System, in dem die drei Komponenten sich weder zu binären, noch ternären Verbindungen vereinigen. Aus Fig. 17 geht hervor, daß die Linien S-CS, S-CAS_2 und CS-CAS_2 drei binäre Systeme darstellen, in denen *A*, *L* und *M* die eutektischen Punkte sind, während 2 dem Quintupelpunkt entspricht.

„Aus den Ableitungen von Alkemade ist bekannt, daß die Temperaturen auf den Seiten des Dreiecks gegen den binären eutektischen Punkt fallen und bei diesem Diagramm auch gegen den ternären eutektischen Punkt."[1] Die Richtung der fallenden Temperaturen ist in der Zeichnung durch Pfeile angedeutet. Fig. 17 ist natürlich eine Projektion des räumlichen Modells auf die Horizontalebene.

Wenn man eine gesättigte Lösung, deren Zusammensetzung durch irgendeinen Punkt im Dreieck S-CS-CAS_2 dargestellt wird, abkühlt[2], und daraus ein fester Stoff kristallisiert, so ändert sich die Konzentration der Lösung um die Menge der ausgeschiedenen Phase. Mit anderen Worten: der Unterschied zwischen der Anzahl von Kilogrammen von S, CS und CAS_2 in der ursprünglichen Lösung und der Anzahl von Kilogrammen derselben Stoffe in der Restlösung ist gleich der Zahl von Kilogrammen des auskristallisierten festen Stoffes. Wenn man nun mit irgendeiner Lösung beginnt und diese abkühlt, so liegt die Zusammensetzung der zurückbleibenden Lösung nach teilweiser Kristallisation auf der geraden Linie zwischen dem Punkt, der die Zusammensetzung des kristallisierenden festen Stoffes bezeichnet und dem Punkt, der die Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung darstellt. Eine derartige Änderung der Konzentration auf einer geraden Linie, die durch die anfängliche Lösung und den kristallisierenden festen Stoff geht, bildet ein Grundprinzip der Abscheidung von Phasen. Wenn man nach Fig. 17 eine Lösung mit der durch *d* dargestellten Zusammensetzung auf der Seite des Dreiecks *CS-S* abkühlt, so kristallisiert die Komponente *S*, während die Lösung selbst ihre Konzentration in der entgegengesetzten Richtung auf der Linie *CS-S* ändert; und bei Temperaturen unterhalb derjenigen der ursprünglichen Lösung ist ein Gleichgewicht vorhanden zwischen *S* und einer neuen Lösung *e*.

---

[1] Geer, l. c., S. 259.

[2] Natürlich muß die Abkühlung so langsam erfolgen, daß fortdauernd Gleichgewicht erreicht wird.

Mit Hilfe der Zeichnung kann man die Menge von S berechnen, die sich aus der Lösung ausgeschieden hat, und ebenso die Menge von S, die in der Lösung *e* noch vorhanden ist. Das Verhältnis der Linie *d*–*e* zu der Linie S–*e* ist der Prozentgehalt des Gesamtgemisches der Lösung *d*, der sich als S beim Abkühlen von *d* auf *e* abgeschieden hat. Das Verhältnis von S*d* zu S*e* ist der Prozentgehalt des Gesamtgemisches entsprechend *d*, der in der Lösung *e* zurückbleibt. Es sei beispielsweise die Zusammensetzung von *d*: 80 kg S und 20 kg CS, und die von *e* sei 70% S und 30% CS. Die Anzahl von Kilogrammen, die sich ausgeschieden haben, wird gefunden aus dem Verhältnis

$$\frac{de}{Se} \cdot 100 = \frac{10}{39} \cdot 100 = 33^1/_3\ \%.$$

Demnach haben sich $33^1/_3$ kg als S ausgeschieden und $66^2/_3$ kg von S und CS bleiben in der Lösung *e* zurück. Die ursprüngliche Lösung *d* enthielt 80 kg S, demnach bleiben bei *e* $80 - 33^1/_3 = 46.6$ kg S zurück mit den ursprünglichen 20 kg CS. Der Prozentgehalt an S und CS in *e* kann an der Figur kontrolliert werden aus den angeführten Zahlen. Die Lösung *e* enthält 46.6 kg S und 20.0 kg C = 66.6 kg

$$\frac{46.6}{66.6} \cdot 100 = 70\%\ \text{S}. \qquad \frac{20}{66.6} \cdot 100 = 30\%\ \text{CS}.$$

Wenn die Lösung *e* weiter abgekühlt wird, so schreitet die Abscheidung von S fort, bis der Punkt *A* erreicht ist; da dies die eutektische Temperatur ist, so scheiden sich reines S und reines CS gemeinsam ab ohne weitere Konzentrationsänderungen der Lösung.

Auf dem Feld *A*–2–*L*–*S* sind Lösungen der drei Komponenten im Gleichgewicht mit S. Wenn z. B. die durch den Punkt *b* dargestellte Lösung abgekühlt wird, so kristallisiert S, während die Zusammensetzung der Restlösung dargestellt wird durch einen Punkt der geraden Linie zwischen *b* und dem Punkt, der die Zusammensetzung der kristallisierenden Phase, nämlich S, am Scheitel des Dreiecks ausdrückt. Wird die Lösung weiter gekühlt, so hat jede folgende Restlösung eine Zusammensetzung, die einem Punkt der geraden Linie zwischen *b* und S entspricht, bis schließlich eine Lösung b_1 erscheint, deren Zusammensetzung auf der Grenze A–2 liegt. Die Linie bb_1 ist demnach der Ort aller Punkte, die die Zusammensetzung der aufeinanderfolgenden Lösungen darstellen, welche sich bilden, wenn die ursprüngliche Lösung *b* unter Abscheidung von S als fester Phase abgekühlt wird.

Die Menge von S, das aus der Lösung *b* (einer ternären Flüssig-

keit) auskristallisiert, wird ebenso berechnet, wie vorher für die binäre Lösung angegeben ist. Beim Kühlen vom b auf b_1 haben sich $\frac{b\,b_1}{S\,b_1}$. 100% der Lösung von der Zusammensetzung b als S abgeschieden. Demnach verbleiben auch $\frac{b\,S}{S\,b_1}$. 100% der ursprünglichen Lösung b als Flüssigkeit der Zusammensetzung b_1. Nach der Definition der Phasenregel für univariante Systeme ist die Lösung b_1 im Gleichgewicht mit S und CS; wenn demnach die Temperatur wieder erniedrigt wird, muß ein Gemisch von S und CS kristallisieren.

Es ist angegeben worden, daß eine gerade Linie zwischen den Punkten der Zusammensetzung einer festen Phase und einer Lösung, aus welcher sie sich abscheidet, durch die Zusammensetzungen der Restlösungen hindurchgeht. Die Umkehrung dieses Satzes, die gleichfalls zutrifft, ist von Bancroft[1] als Prinzip seines Verfahrens zur Analyse fester Phasen angewandt worden. Wenn eine gegebene Lösung abgekühlt wird, muß eine gerade Linie, die die aufeinanderfolgenden Zusammensetzungen der Lösung verbindet, bei Verlängerung durch den Punkt gehen, der der mittleren Zusammensetzung des ausgeschiedenen festen Stoffes entspricht. In den bisher betrachteten Fällen ist diese mittlere Zusammensetzung nichts anderes als die einer reinen Verbindung. Wenn jedoch zwei Phasen sich nebeneinander abscheiden, wie die Komponenten S und SC auf der Grenze A–2, so wird die mittlere Zusammensetzung des sich beim Abkühlen ausscheidenden festen Stoffes — vorausgesetzt, daß kein fester Stoff während dieses Vorganges entfernt wird — gefunden werden als ein Punkt auf der Linie, die die Zusammensetzung der konstituierenden Phasen verbindet. In dem erwähnten Fall ist diese Linie die Seite des Dreiecks S–CS. Eine solche Linie kann sowohl die reinen Komponenten verbinden wie eine Komponente und eine Verbindung oder auch zwei Verbindungen.

Da die mittlere Zusammensetzung des gesamten, bei bestimmter Temperatur abgeschiedenen festen Stoffes auf der Linie liegt, die die Zusammensetzungen der konstituierenden Phasen verbindet, sowie auf den Verlängerungen der Linie durch die Zusammensetzungen der ursprünglichen und der zurückbleibenden Lösungen, so folgt, daß sie im Schnittpunkt beider Linien liegt. Demnach wird die Verbindungslinie vom b und b_2 (in Fig. 17) bei Verlängerung auf β_2 auf der Linie S–CS treffen, welches die mittlere Zusammensetzung

---

[1] *Journ. Phys. Chem.* **6** (1902), 178.

des festen Stoffes angibt, der sich bei Abkühlung der Lösung b von der Temperatur der Isotherme durch diesen Punkt auf die Isotherme durch b_2 abscheidet. In ähnlicher Weise wird beim Abkühlen von b bis 2 die mittlere Zusammensetzung der festen Phase dargestellt durch β_3. Wenn die Temperatur des Quintupelpunktes 2 erreicht ist, tritt CAS_2 als Phase in dem festen Stoff auf; aber nach der Definition des eutektischen Punktes haben Lösung und Kristalle dieselbe Zusammensetzung, so daß keine weitere Änderung der Konzentration eintritt.

Bei jeder zwischenliegenden Temperatur ist dieselbe Beweisführung anwendbar. Wir betrachten z. B. eine Lösung der Zusammensetzung b_1, die auf b_2 abgekühlt wird. Da die beiden Lösungen auf der Grenzkurve liegen, so kristallisieren S und CS nebeneinander aus. Die Verlängerung durch b_1 und b_2 bis zur Seite des Dreiecks S–CS liefert A, und dieser Punkt zeigt die mittlere Zusammensetzung — ausgedrückt durch S und CS — des festen Stoffes, der sich während der Abkühlung von b_1 bis b_2 abgeschieden hat.

Die Menge des erhaltenen festen Stoffes zwischen den Temperaturen von b und b_2 wird wie oben gegeben durch das Verhältnis $\frac{b\,b_1}{\beta_2\,b_2}$. Der Bruchteil der ursprünglichen Lösung b, der bei b_2 in Lösung bleibt, ist $\frac{\beta_2\,b}{\beta_2\,b_2}$.

Aus dem Grundgesetz der Abscheidung fester Stoffe sowie aus geometrischen Überlegungen ergibt sich, daß

$$\frac{b\,b_2}{\beta_2\,b_2} + \frac{\beta_2\,b}{\beta_2\,b_2} = 1\,.$$

Ähnliches gilt für andere Paare von Temperaturen (oder Zusammensetzungen) in dem Gebiet.

„Der Ausdruck Kristallisationskurve wird benutzt werden, um den Ort der Punkte zu bezeichnen, die die Zusammensetzung der Lösungen darstellen, welche aus einer gegebenen Lösung entstehen, wenn diese von einer gegebenen Temperatur bis zum Quintupelpunkt erkaltet, bei dem sie fest wird, und zwar unter der Annahme, daß während der Abkühlung keine Phase entfernt wird.“[1] Die besprochene Kristallisationskurve beginnt bei b, ist bis b_1 eine gerade Linie, wendet sich hier scharf um und folgt dann der Grenzlinie bis 2. Eine von irgendeinem Punkt der Kristallisationskurve durch die ursprüngliche Lösung gezogene gerade Linie trifft in ihrer

[1] Geer, l. c., S. 263.

Verlängerung den Punkt, der die mittlere Zusammensetzung der festen Phasen darstellt, welche sich bis zu diesem Augenblick beim Abkühlen ausgeschieden haben. So geht die Verlängerung der Linie b_1–b nach S; die Verlängerung vom $b_2\,b$ trifft β_2 usw. Wenn der Punkt 2 zuerst erreicht wird, hat die feste Phase die Zusammensetzung β_3. Bei weiterer Verfestigung der Lösung ändert sich die mittlere Zusammensetzung der festen Phase von β_3 nach b und erreicht diesen letzteren Punkt, wenn der letzte Tropfen der Flüssigkeit verschwindet.

Aus dieser Untersuchung der Kristallisation einer Lösung b lassen sich gewisse Verallgemeinerungen ziehen.

1. Die Kristallisationskurve für irgendeine Lösung, deren Zusammensetzung in einem Feld liegt, wird auf einer bestimmten geraden Linie bis zur Grenzkurve fortschreiten.

2. Die mittlere Zusammensetzung des kristallisierenden festen Stoffes oder der zurückbleibenden Flüssigkeit an irgendeinem Punkt der Kristallisationskurve oder die Menge des auskristallisierten festen Stoffes läßt sich geometrisch aus dem Gleichgewichtsdiagramm ableiten.

Wir werden jetzt die Natur der Kristallisationskurve für irgendeine Lösung von CaO, Al_2O_3 und SiO_2 bis zur Grenzkurve betrachten. Wie bereits dargelegt, bildet die Kristallisationskurve für irgendeine Lösung zunächst eine gerade Linie, bis diese eine Grenzkurve trifft, und der Ursprung der geraden Linie ist derjenige Punkt, der die Zusammensetzung der primären Phase der Lösung darstellt. Um den Verlauf der Kristallisationkurven in jedem Feld zu zeigen, sind gerade Linien gezogen worden, die von dem Punkt ausstrahlen, der die Zusammensetzung der primären Phase für jedes Feld darstellt; diese Linien enden auf den Grenzkurven eines jeden dieser Felder. So liegt im Felde SiO_2–A–2–1–J SiO_2, die primäre Phase, und die von SiO_2 nach den Kurven A–2, 2–1 und 1–J ausstrahlenden Linien zeigen die Richtung der Kristallisationskurven bis zu den Grenzlinien für alle Lösungen, deren Zusammensetzungen innerhalb dieses Feldes liegen. In jedem Feld, wo die primäre Phase eine bei ihrem Schmelzpunkt stabile Verbindung ist, treffen sich diese gerade Linien tatsächlich bei dem Punkt, der die Zusammensetzung der primären Phase darstellt; wenn jedoch die Verbindung bei ihrem Schmelzpunkt nicht stabil ist, so treffen sich diese Linien nicht bei dem Punkt, der die Zusammensetzung der primären Phase darstellt, sondern die Richtung dieser Linien wird erhalten, wenn man diesen

Punkt als imaginären Ausgangspunkt annimmt. So ist $3CaO.2SiO_2$ bei seinem Schmelzpunkt instabil, und seine Zusammensetzung liegt demnach außerhalb des Feldes; die Richtung der Kristallisationskurve irgendeiner Lösung im Felde *B*–*B'*–4–6 wird erhalten, wenn man gerade Linien von dem Punkte $3CaO.2SiO_2$ durch dies Feld zieht; wie sich aus der Zeichnung ergibt, schneiden sich diese Linien nicht. In derselben Weise sind die Linien im Felde 16–17–18 der instabilen Verbindung $3CaO.SiO_2$ und im Felde *D*–17–16–15–*E* der instabilen Verbindung $3CaO.Al_2O_3$ gezogen worden.

Es ist demnach augenscheinlich, daß beim Abkühlen irgendeiner Lösung von CaO, Al_2O_3, SiO_2 ihre Kristallisationskurve einer bestimmten geraden Linie bis zur Grenzkurve folgt, und daß die Richtung fallender Temperatur auf einer solchen Linie vom Ursprung (der Zusammensetzung der Verbindung) gegen die Grenze erfolgt; wie in Fig. 17 dargestellt ist, folgt nach Erreichung der Grenzkurve die Kristallisationskurve der Richtung fallender Temperatur, wie die Pfeile anzeigen.

Wenn die Kristallisationskurve der Lösung *b* die Grenzkurve erreicht, so folgt sie dieser, und es kristallisieren dann zwei Phasen, bis der ternäre eutektische Punkt erreicht ist, worauf drei Phasen kristallisieren und die Lösung vollständig fest wird. Alle Lösungen von CaO, Al_2O_3, SiO_2, deren Kristallisationskurven auf eine Grenze zulaufen, die direkt zu einem eutektischen Punkt führt, besitzen diesen Typus der Kristallisationskurve. Die ternären eutektischen Punkte, bei denen diese Art von Kristallisationskurven ihr Ende finden, sind im Diagramm durch die Zahlen 1, 2, 5, 6, 7, 12, 14, 15 bezeichnet. Es folgt demnach, daß die Kristallisation irgendeiner Lösung, deren Kristallisationskurve eine Grenzkurve schneidet, die mit fallender Temperatur (das heißt in Richtung der Pfeile) auf einen dieser eutektischen Punkte zuläuft, kontinuierlich erfolgt, bis die Lösung völlig fest geworden ist.

Einige Paare von festen Phasen verhalfen sich als binäres System; wenn eine Lösung einer Zusammensetzung, die genau auf der Verbindungslinie eines solchen Paares liegt, z. B. *f* auf der Verbindungslinie von $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ und $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$, abgekühlt wird, so kristallisiert $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ und die Kristallisationskurve geht bis zum Quadrupelpunkt *N*, wo die Lösung vollständig fest wird, indem C_2AS und CAS_2 gemeinschaftlich kristallisieren. Neun solche binäre Eutektika sind in diesem ternären System vorhanden, nämlich *L*, *M*, *N*, *O*, *P*, *Q*, *R*, *S* und *T*. Alle Kristalli-

sationskurven, die eine Grenze bei einem dieser Punkte treffen, finden auch in diesem Punkt ihr Ende.

Bei den ternären Kristallisationskurven, die bisher betrachtet wurden, verlief die Kristallisation vom Beginn bis zum Ende der Kurve kontinuierlich, und der Endpunkt war ein eutektischer Punkt, in dem drei feste Phasen nebeneinander kristallisierten; auf solchen Kristallisationskurven kann die Zusammensetzung der flüssigen Phase in jedem Augenblick hergestellt werden aus den drei festen Phasen, die nebeneinander im eutektischen Punkt kristallisieren. Mit anderen Worten: eine solche Kristallisationskurve liegt völlig innerhalb des Dreiecks, das entsteht, wenn man die Zusammensetzungen der drei festen Phasen verbindet, die beim Quintupelpunkt vorhanden sind; denn die Fläche in diesem Dreieck stellt alle möglichen Konzentrationen dieser drei festen Phasen dar. So beginnt die Kristallisationskurve der Lösung *b* natürlich bei *b* und endet im eutektischen Punkt 2; ihr Verlauf liegt ganz in dem Dreieck S–CS–CAS_2, das alle möglichen Konzentrationen dieser drei Komponenten darstellt. Demnach bedeuten alle Punkte dieser Fläche Lösungen von S, CS, CAS_2.

Wir kommen jetzt zur Betrachtung der Kristallisationskurven, die zum Teil außerhalb des Dreiecks liegen, das gebildet wird aus den Linien, die die Zusammensetzungen der drei im Quintupelpunkt vorhandenen festen Phasen verbinden; dieser Punkt ist in einem solchen Falle nicht eutektisch, bildet aber das Ende der Kristallisationskurven. Als Beispiel wollen wir die Lösung *a* im Dreieck CAS_2–AS–A betrachten (Fig. 17). Die Kristallisationskurve beginnt bei *a* und ist bis a_1 eine gerade Linie; sie folgt dann der Grenze *P*–9 bis Punkt 9, wo sie ihr Ende findet. Vom *a* bis a_1 kristallisiert A und vom a_1 bis 9 kristallisiert neben A auch CAS_2. Die Zusammensetzung der Lösung ist gegeben durch die Punkte auf der Kristallisationskurve a–a_1–9; die Zusammensetzung des kristallisierenden festen Stoffes erhält man, wenn man die gerade Linie durch *a* und die Punkte von a_1–9 bis zum Schnittpunkt der Zusammensetzungslinie CAS_2–A verlängert. Der schließlich vorhandene feste Stoff wird natürlich dieselbe Zusammensetzung haben wie die ursprüngliche Lösung *a*, wenn nichts Festes im Verlauf der Kristallisation entfernt worden ist. Man sieht, daß Punkt 9 außerhalb des Dreiecks CAS_2–AS–A liegt; das heißt, Punkt 9, der die Zusammensetzung der Lösung darstellt, wenn die Kristallisationskurve 9 erreicht, hat derartige Zusammensetzung, daß sie nicht durch CAS_2, AS und A

allein ausgedrückt werden kann. Wir wissen aber, daß die Lösung *a* bei der Temperatur von 9 fest wird, und daß die drei vorhandenen festen Phasen CAS_2, AS und A sind. Wenn dies der Fall ist, so bleibt nur ein Weg übrig, auf dem dies Ergebnis erreicht werden kann: daß nämlich ein Teil vom auskristallisierten Al_2O_3 sich mit SiO_2 in Lösung unter Bildung von AS ($Al_2O_3.SiO_2$) vereinigt, und das findet in der Tat statt. Sobald die Kristallisationskurve den Punkt 9 erreicht, vereinigt sich Al_2O_3 mit SiO_2 in Lösung zu $Al_2O_3.SiO_2$ und $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ kristallisiert weiter. Dies geht so fort, bis entweder SiO_2 aus der Lösung oder Al_2O_3 aus dem festen Stoff verschwunden ist. In dem besprochenen Fall (bei Lösung *a*) wird SiO_2 zuerst verschwinden, und da die Flüssigkeit bei 9 fest wird, so ändert sich die Zusammensetzung der festen Phase von a_1 bis *a* und erreicht diesen letzten Punkt, wenn der letzte Tropfen Flüssigkeit verschwindet.

Wenn wir jedoch von einer Lösung *a'* ausgehen, deren Zusammensetzung in dem Dreieck liegt, das alle möglichen Konzentrationen von S, AS und CAS_2 darstellt, dann wird Al_2O_3, wenn die Kristallisationskurve a'–a_1–9 den Punkt 9 erreicht, aus den festen Phasen verschwinden, bevor alles SiO_2 aus der Lösung aufgebraucht ist, und die Kristallisationskurve folgt der Grenze 9–1, indem AS und CAS_2 nebeneinander kristallisieren. Bei Punkt 1 endet die Kristallisation und die Flüssigkeit wird fest, indem AS, S und CAS_2 nebeneinander kristallisieren, und die Gesamtzusammensetzung der festen Phasen ändert sich wieder bis *a'*.

Es sind verschiedene Teile des Diagrammes vorhanden mit solchen Konzentrationen, daß ihre Lösungen diesen allgemeinen Typus der Kristallisationskurve besitzen. So haben alle Flüssigkeiten, die durch Punkte innerhalb der Fläche C_2AS–11–A–C_3A_5 dargestellt werden, Kristallisationskurven, auf denen die Kristallisation kontinuierlich erfolgt, bis der Quintupelpunkt 11 erreicht ist. Einige dieser Kurven werden bei diesem Punkt enden, andere werden der Grenze 11–7 folgen und im eutektischen Punkt 7 endigen. Folgt man den Ausführungen über die Kristallisationskurven für die Lösungen *a* und a_1, so ist es augenscheinlich, daß die Lösungen im Dreieck C_2AS–A–C_3A_5 Kristallisationskurven haben, die im Quintupelpunkt 11 endigen, und daß diese Lösungen im Dreieck C_2AS–11–A durch den Punkt 11 gehen, wo C_3A_5 völlig verschwindet, und sich entlang der Grenze 11–7 bis Punkt 7 fortsetzen, wo die Kristallisationskurve endet, indem A, C_2AS und CAS_2 zusammen kristallisieren.

In derselben Weise kann gezeigt werden, daß die Kristallisationskurven für alle Lösungen der Fläche C_2S–C_2AS–CA–14 zuerst bis zum Quintupelpunkt 13 verlaufen. Für die Flüssigkeiten im Dreieck C_2S–C_2AS–CA enden die Kristallisationskurven bei 13 und für die Flüssigkeiten des Dreiecks C_2S–CA–14 gehen die Kristallisationskurven durch 13 hindurch und enden im eutektischen Punkt 14.

Bei allen bisher untersuchten Kristallisationskurven scheiden sich auf allen Punkten der Grenzkurven zwei Phasen nebeneinander ab; mit anderen Worten, die Zusammensetzung der festen Phase auf einer Grenzkurve konnte dargestellt werden durch die beiden sich abscheidenden festen Phasen. Dies war deswegen der Fall, weil die Verbindungslinie zweier beliebiger Punkte auf der Grenzkurve bei Verlängerung die gerade Linie schnitt, die die Zusammensetzungen der beiden sich abscheidenden Phasen verband. Es kommen jedoch Fälle vor, bei denen die Verlängerung einer solchen Linie nicht die Zusammensetzungslinie der sich abscheidenden Phasen selbst schneidet, sondern die Verlängerung dieser Linie.

Wir betrachten z. B. die Lösung r, deren Zusammensetzung im Dreieck CS–C_3S_2–C_2AS liegt. C_2S scheidet sich ab, bis die Kristallisationskurve die Grenzkurve B'–4 bei r_1 erreicht hat (Fig. 18). (Fig. 18 ist ein Teil von Fig. 17 in vergrößertem Maßstab.) Von diesem Punkt wird die Grenzkurve bis 4 verfolgt, wobei der feste Stoff aus C_2S und C_3S_2 besteht. Da die Zusammensetzung der Flüssigkeit auf der Grenzkurve B'–4 von r_1 bis 4 sich ändert, so erkennt man aus der Figur, daß die mittlere Zusammensetzung des gesamten ausgeschiedenen festen Stoffes von C_2S bis σ sich ändert. Die mittlere Zusammensetzung desjenigen festen Stoffes, der sich während des Abkühlens von r_1 bis 4 abgeschieden hat, wird gefunden durch Verlängerung der Linie, die r_1 und 4 verbindet; es ist B'. B' liegt nun jedoch außerhalb der Linie, die die Phasen verbindet, welche mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht sind, nämlich C_2S, C_3S_2. Demnach kann durch keinerlei Vereinigung von C_2S und C_3S_2 ein Gemisch hergestellt werden, das die Konzentration B' besitzt. Es können sich demnach auch nicht C_2S und C_3S_2 beide während der Abkühlung von r_1 bis 4 abgeschieden haben, sondern in Wirklichkeit hat sich C_3S_2 allein abgeschieden, während C_2S verschwunden ist. Wenn mehr C_2S aus dem festen Stoff verschwindet, als sich mit CS in Lösung unter Bildung von C_3S_2 vereinigt, dann muß C_2S sich in Wirklichkeit auflösen. Aus der Lösung r wird dann C_2S kristallisieren, bis die Kristallisationskurve die Grenze B'–4 bei r_1

schneidet. Von r_1 bis 4 wird C_2S völlig oder zum Teil verschwinden und C_3S_2 wird kristallisieren. Wenn 4 erreicht wird, so ist die Konzentration des festen Stoffes σ. Die Temperatur wird jetzt konstant bleiben, während C_2AS neben C_3S_2 kristallisiert; das feste C_2S wird unter Bildung von C_3S_2 aufgebraucht, bevor das CS in der Flüssigkeit verschwindet, da die Konzentration von CS in der Flüssigkeit hoch ist. Demnach wird die Kristallisation entlang der Grenze 4-6

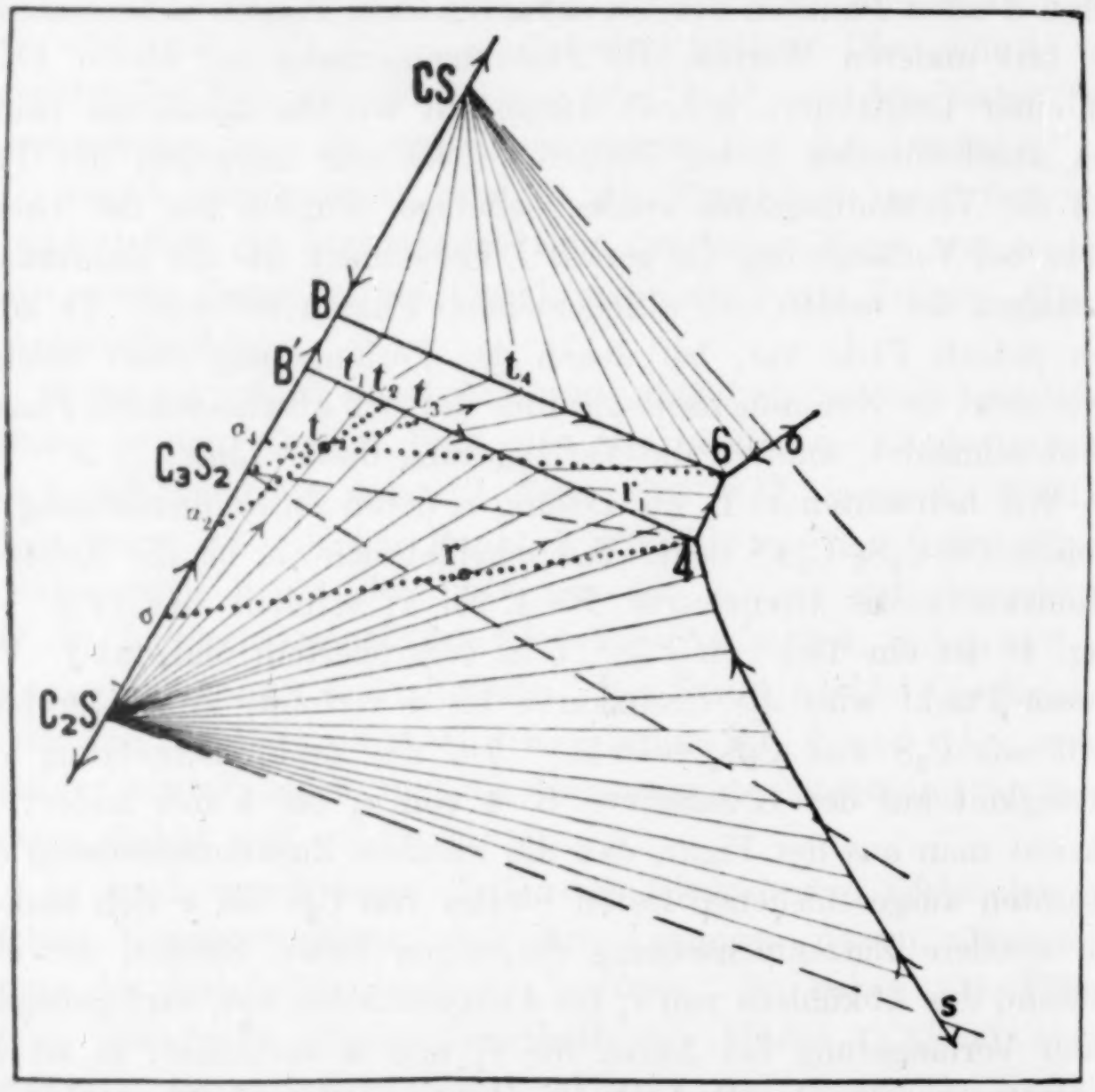


Fig. 18. Vergrößerter Teil von Fig. 17 zur Darstellung der „Wiederauflösung".

fortschreiten, C_2AS und C_3S_2 werden sich abscheiden, bei 6 wird CS neben C_2AS und C_3S_2 kristallisieren, und die Kristallisationskurve endet in diesem Punkt.

In dem soeben besprochenen Fall verschwand eine auskristallisierte Phase zum Teil wieder, während die Kristallisation auf der Grenzkurve fortschritt. Es gibt auch Lösungstypen, bei denen eine auskristallisierte Phase völlig verschwindet, wenn die Kristallisationskurve einer Grenzkurve folgt. Eine solche Lösung ist die durch Punkt *t* (Fig. 18) im Dreieck CS-C_3S_2-C_2AS dargestellt. Da die

Lösung t im Felde für C_2S liegt, so wird C_2S der erste feste Stoff sein, der auftritt, wenn die Lösung abgekühlt wird. Wie in den früheren Fällen ändert sich die Zusammensetzung der Lösung auf einer geraden Linie und schneidet die Grenze B'–4 bei t_1. Diese Lösung ist gesättigt sowohl in bezug auf C_2S wie auf C_3S_2, und wenn demnach die t_2 entsprechende Temperatur erreicht ist, so besteht der feste Stoff aus C_2S und C_3S_2 und seine mittlere Zusammensetzung ist a_2. Bei weiterem Abkühlen wird ein Punkt t_3 erreicht, bei dem die Zusammensetzung des festen Stoffes der Zusammensetzung der Verbindung C_3S_2 entspricht. Während des Abkühlens der Lösung t durch die Punkte t_1, t_2, t_3 zeigt eine Verlängerung bis zur Linie, welche die Zusammensetzungen der sich abscheidenden reinen Phasen verbindet, daß der Prozentgehalt an C_2S in der Kristallmasse stetig abgenommen hat. Da die feste Phase, die ursprünglich aus C_2S bestand, sich kontinuierlich bis zur Zusammensetzung der Verbindung C_3S_2 ändert, während C_3S_2 und C_2S sich nebeneinander abscheiden, so folgt, daß diese Änderung bedeutet, daß reines C_2S schneller verschwindet, als es sich abscheidet; mit anderen Worten: die Verbindung C_2S, die sich beim Abkühlen entlang der Kurve von t bis t_1 ausgeschieden hat, ist verschwunden beim Abkühlen von t_1 bis t_3, während die Verbindung C_3S_2 auskristallisiert ist. Mit der Lösung t_3 steht demnach im Gleichgewicht dann nur die Verbindung C_3S_2.

Wenn die Lösung t_3 abgekühlt wird, so scheint wieder nur einer von den beiden Wegen der Kristallisationskurven eingeschlagen zu werden. Sie könnte der Grenzkurve folgen bis zum Quintupelpunkt 4, wie in den früheren Fällen, wobei dann die mittlere Zusammensetzung des festen Stoffes im Gleichgewicht mit der Lösung gegeben würde durch Punkte auf C_2S–CS, aber auf der von C_2S abgekehrten Seite von C_3S_2. Ein solcher Verlauf ist jedoch unmöglich, weil kein Gemisch von C_2S und C_3S_2 besteht, das durch irgendeine mögliche Verbindung auf einen geringeren Gehalt an C_2S gebracht werden kann, als für die Zusammensetzung von C_3S_2 erforderlich ist. Demnach kann die Kristallisationskurve nicht der Grenzkurve B'–4 bis zum Quintupelpunkt 4 folgen. Die Richtigkeit dieses Schlusses ergibt sich auch aus der Betrachtung der folgenden Tatsachen: Da C_2S während des Abkühlens von t_1 bis t_3 verschwindet und da C_2S nicht mehr für eine solche Änderung vorhanden ist und da C_3S_2 bei der fraglichen Temperatur stabil ist, so kann die Kristallisationskurve nicht der Grenzkurve über t_3 hinaus folgen. Infolgedessen

schlägt die Kristallisationskurve beim weiteren Abkühlen den einzigen anderen möglichen Weg ein. C_3S_2 wird weiter abgeschieden, die Kristallisationskurve verläßt die Grenze, kreuzt das Feld B'–B–4–6, in dem C_3S_2 feste Phase ist, und trifft auf die Grenze B–6 bei t_4. In Übereinstimmung mit der Gleichgewichtslehre ist die Lösung t_4 sowohl an CS als auch an C_3S_2 gesättigt. Beim Abkühlen der Flüssigkeit geht demnach die Kristallisationskurve auf der Grenze B–6 fort, indem sich CS und C_3S_2 abscheidet. Die mittlere Zusammensetzung des festen Stoffes bei t_4 ist C_3S_2 und bei 6 — dem Ende der Kurve — ist sie a_4.

Bei der Abkühlung der Lösung t sind demnach nacheinander aufgetreten: reines C_2S, C_2S und C_3S_2; reines C_3S_2, C_3S_2 und CS und schließlich C_3S_2, CS und C_2AS. Man erkennt demnach, daß wenn ein ternäres System mit einer bei ihrem Schmelzpunkt instabilen Verbindung auftritt (in diesem Falle C_3S_2), Lösungen gefunden werden können, bei denen die Kristallisationskurven nicht der ersten geschnittenen Grenzkurve bis zum Quintupelpunkt folgen, sondern daß sie in das Feld für die Verbindung eintreten, und einer anderen Grenze bis zu einem anderen Quintupelpunkt folgen können. Aus einer Betrachtung von Fig. 18 ergibt sich, daß die Kristallisationskurve die Grenze nur dann verlassen kann, wenn ein Punkt erreicht ist, von dem die Linie, die durch den Punkt gezogen ist, der der Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung entspricht, auch durch die Zusammensetzung der fraglichen Verbindung geht. Lösungen, für die diese Bedingung zutrifft, liegen in einem begrenzten Feld. Bei einer Betrachtung von Fig. 18 erkennt man, daß solche Lösungen soweit C_3S_2 in Betracht kommt, nur in den Grenzen des Dreiecks C_3S_2–B'–4 auftreten können. Diese Überlegungen sind augenscheinlich auf binäre und ternäre Verbindungen in gleicher Weise anwendbar.

Bei der Behandlung der Kristallisationskurven, die zu einer Grenze gelangen, auf der eine feste Phase gänzlich oder zum Teil verschwindet, haben wir den Fall betrachtet, bei dem die Grenzkurve, welche das Feld einer bei ihrem Schmelzpunkt stabilen Verbindung von dem Feld einer bei ihrem Schmelzpunkt instabilen Verbindung trennt, eine gerade Linie ist. Dieselbe Theorie läßt sich auch anwenden, wenn die Grenze eine gekrümmte Linie darstellt, und sie trifft auch zu, einerlei ob die Grenze die Felder von Verbindungen trennt, die bei ihrem Schmelzpunkt stabil oder instabil sind.

Für die Untersuchung gekrümmter Grenzlinien dieser Art betrachten wir die Kurve 9–*I* (Fig. 17). Die Grenzkurve 9–*I* trennt die Felder A und AS; beide Verbindungen sind bei ihrem Schmelzpunkt stabil. Wenn demnach eine Flüssigkeit der Zusammensetzung *U* auf der Grenzkurve 9–*I* abgekühlt wird, so scheiden sich A und AS ab, und die Kristallisationskurve folgt der Grenze *I*–9. Die Zusammensetzung der Lösung wird gegeben durch Punkte auf *I*–9, die des festen Stoffes durch eine Reihe von Punkten auf der Linie A–AS, deren Lage bestimmt ist durch Verlängerung einer Linie zwischen *U* und Punkten von *I*–9 bis zum Schnitt der Zusammensetzungslinie A–AS. Weiterhin wird die mittlere Zusammensetzung des festen Stoffes, der sich zwischen zwei beliebigen Kurvenpunkten — etwa *U* und *V* — ausgeschieden hat, bestimmt durch Verlängerung einer durch *U* und *V* gehenden Linie bis zur Zusammensetzungslinie A–AS. Wenn jetzt die Punkte *U* und *V* auf der Kurve 9–*I* einander näher gebracht werden, so nimmt die durch *U* und *V* gezogene Linie die Lage einer Tangente an und wird schließlich wirklich eine Tangente der Grenzkurve; demnach wird die Tangente eines jeden Punktes die Verbindungslinie zweier Phasen schneiden und so die mittlere Zusammensetzung des festen Stoffes angeben, der sich in diesem Punkt ausscheidet. Man erkennt aus der Zeichnung, daß alle Tangenten der Grenze 9–*I* an Punkten zwischen *V* und *U* die Zusammensetzungslinie A–AS schneiden würden, daß aber alle Tangenten an 9–*I* zwischen 9 und *V* eine Verlängerung der Zusammensetzungslinie A–AS über A hinaus schneiden. Es folgt demnach, daß auf der Grenze 9–*I* A und AS nebeneinander von *U* bis *V* abgeschieden werden, daß aber von *V* bis 9 A völlig oder teilweise verschwindet, während AS kristallisiert. Die Grenzkurve 9–*I* ist von der Art, daß zwei feste Phasen sich nebeneinander auf einem Teil der Kurve ausscheiden und daß auf einem anderen Teil der Kurve eine feste Phase verschwindet, während die andere kristallisiert. Die Änderungen, die auf der Grenze 9–*I* von *V* bis 9 platzgreifen, sind im wesentlichen dieselben wie auf der Grenze *B*′–4 mit Ausnahme der Tatsache, daß im Fall der Grenze 9–*I* die mittlere Zusammensetzung der sich ausscheidenden festen Phase veränderlich ist, während für die Grenze *B*′–4 die mittlere Zusammensetzung der kristallisierenden festen Phase in jedem Punkt konstant ist (Zusammensetzung von *B*′), weil eine Tangente an jedem Punkt von *B*′–4, welches eine gerade Linie ist, dieselbe gerade Linie vorstellt.

Es sind noch drei andere Grenzkurven vorhanden, die den

Grenzen B'–4 und 9–I ähnlich sind, nämlich D–17, 18–17 und 18–16. Wenigstens auf einem Teil von jeder dieser drei Kurven verschwindet ein fester Stoff, während der andere kristallisiert. Auf der Grenze D–17 verschwindet CaO völlig oder teilweise, während $3CaO.Al_2O_3$ sich auf dem Wege jeder Kristallisationskurve abscheidet, die dieser Grenze folgt. Auf der Grenze 18–17 verschwindet CaO von 18 bis Y völlig oder zum Teil, während $3CaO.SiO_2$ kristallisiert, und von Y bis 17 scheiden sich CaO und $3CaO.SiO_2$ nebeneinander aus. Auf der Grenze 18–16 kristallisieren von 18 bis Z $2CaO.SiO_2$ und $3CaO.SiO_2$ nebeneinander, während von Z bis 16 $2CaO.SiO_2$ verschwindet und $3CaO.SiO_2$ sich abscheidet.

Es sind demnach fünf Grenzkurven dieser Art vorhanden, nämlich B'–4, 9–I, D–16, 18–17 und 18–16, auf denen allen Kristallisationskurven der verschiedenen Arten verlaufen, wie für die Grenze B'–4 beschrieben ist. Diese verschiedenen Typen der Kristallisationskurven sind folgende: 1. Eine Kristallisationskurve, die bis zu einer Grenzkurve verläuft, auf welcher eine feste Phase teilweise verschwindet, während die andere kristallisiert, endet beim Quintupelpunkt dieser Grenze. 2. Eine Kristallisationskurve, die ebenso wie unter 1 bis zum Quintupelpunkt verläuft, bei der aber in diesem Punkt eine feste Phase völlig verschwindet und die Kristallisationskurve auf einer Grenze bis zu einem anderen Quintupelpunkt fortschreitet. 3. Die Kristallisationskurve, welche bis zu einer Grenze gelangt, auf der eine feste Phase völlig verschwindet, bevor ein Quintupelpunkt erreicht ist, worauf sie die Grenze verläßt und über ein Feld zu einer anderen Grenze gelangt, auf der sie bis zum Quintupelpunkt verläuft.

Welchen dieser drei Typen von Kristallisationskurven eine gegebene Lösung beim Abkühlen folgt, hängt, wie gezeigt worden ist, von der ursprünglichen Zusammensetzung der Lösung ab. Wir werden hier nur die Flächen angeben (Fig. 17), die die Zusammensetzungen der Lösungen für jede dieser drei Arten von Kristallisationskurven darstellen, sowie die besonderen festen Phasen in der Reihenfolge, wie sie bei einer sich abkühlenden Lösung auftreten oder verschwinden.

1. Es sind vier Flächen vorhanden, die die Zusammensetzungen solcher Lösungen darstellen, welche beim Abkühlen Kristallisationskurven des Typus 1 besitzen. a) Dreieck C_3S_2–C_2AS–C_2S; aus Lösungen, deren Kristallisationskurven die Grenze B'–4 schneiden, wird sich nacheinander reines C_2S, sodann gemeinsam C_2S und C_3S_2

und schließlich C_2S, C_3S_2 und C_2AS abscheiden. b) Dreieck CAS_2–AS–A; aus Lösungen, deren Kristallisationskurven die Grenze 9–*I* schneiden, wird sich nacheinander abscheiden: reines A, A und AS, schließlich A, AS und CAS_2. c) Dreieck C_2S–*Z*–18, in dem nacheinander auftreten: C_2S, C_2S und C_3S, schließlich C_2S, C_3S und C_3A. d) Dreieck CaO–*X*–C_3A; aus diesen Lösungen, deren Kurve die Grenze 18–17 schneidet, scheiden sich nacheinander ab: CaO, CaO und C_3S, schließlich CaO, C_3S und C_3A; aus denjenigen Lösungen, deren Kurven die Grenze 17–*D* treffen, entsteht CaO, CaO und C_3A und schließlich CaO, C_3A und C_3S.

2. Acht Flächen stellen die Zusammensetzung solcher Flüssigkeiten dar, die Kristallisationskurven vom Typus 2 liefern. a) Dreieck C_3S_2–C_2AS–4; aus diesen Flüssigkeiten, deren Kristallisationskurven die Grenzen *B′*–4 treffen, scheidet sich nacheinander ab: reines C_2S, C_2S und C_3S_2; C_2S, C_3S_2 und C_2AS; C_3S_2 und C_2AS und schließlich C_3S_2, C_2AS und CS. b) Dreieck CAS_2–9–AS; aus diesen Flüssigkeiten, deren Kristallisationslinien die Grenze 9–*I* schneiden, tritt nacheinander auf: reines A, A und AS; A, AS und CAS_2; CAS_2 und AS; schließlich CAS_2, AS und S. c) Dreieck C–C_2S–18; es erscheinen nacheinander: reines C_2S, C_2S und CaO; C_2S, CaO und C_3S; C_2S und C_3S und schließlich C_2S, C_3S und C_3A. d) Dreieck C_3S–18–C; es scheiden sich nacheinander ab: reines CaO; CaO und C_2S; C_2S, CaO und C_3S; C_2S und C_3S, sowie schließlich C_2S, C_3S und C_3A. e) Dreieck CaO–*X*–C_3S; es treten nacheinander auf: reines CaO, CaO und C_2S; CaO, C_2S und C_3S; CaO und C_3S, sowie schließlich CaO, C_3S und C_3A. f) Dreieck C_2S–*Z*–16; nacheinander kristallisieren: C_2S; C_2S und C_3S; C_2S, C_3S und C_3A; C_2S und C_3A; schließlich C_2S, C_3A und C_5A_3. g) Fläche C_3S–C_3A–*Y*; nacheinander treten auf: reines CaO; CaO und C_3S; CaO, C_3S und C_3A; C_3S und C_3A und schließlich C_3S, C_3A und C_2S. h) Fläche C_3A–17–*Z′*; es bilden sich nacheinander: reines CaO; CaO und C_3S oder CaO und C_3A; CaO, C_3S und C_3A; C_3S und C_3A; C_3S, C_3A und C_2S; C_2S und C_3A, sowie schließlich C_3A, C_2S und C_5A_3.

3. Vier Flächen stellen die Zusammensetzungen solcher Flüssigkeiten dar, die Kristallisationskurven des dritten Typus besitzen. a) Dreieck C_3S_2–4–*B′*; es scheiden sich nacheinander ab: reines C_2S; C_2S und C_3S_2; reines C_3S_2; C_3S_2 und CS; schließlich C_3S_2, CS und C_2AS. b) Fläche 9–*U*–*V*; es kristallisieren nacheinander: reines A; A und AS; reines AS; AS und CAS_2, sowie schließlich AS, CAS_2 und S. c) Dreieck C_3S–18–*Y*; wenn die Kristallisationskurve die

Grenze zwischen 18 und C trifft, so scheiden sich nacheinander ab: CaO; CaO und C_2S; CaO, C_2S und C_3S; CaO–C_3S; reines C_3S; C_3S und C_2S; sowie schließlich C_3S, C_2S und C_3A; oder wenn die Lösungen auf die Grenze zwischen 18 und *Y* treffen, so tritt auf: reines CaO; CaO und C_3S; reines C_3S; C_3S und C_2S, sowie schließlich C_3S, C_2S und C_3A. d) Fläche C_3A–17–*D*; nacheinander kristallisieren: reines CaO; CaO und C_3A; reines C_3A; C_3A und C_2S oder C_3A und C_5A_3, sowie schließlich C_3A, C_2S und C_5A_3.

Allgemeine Folgerungen über die Art der Kristallisation in ternären Lösungen von CaO–Al_2O_3–SiO_2. Die Art der Kristallisation einer ternären Flüssigkeit hängt ab von der ursprünglichen Zusammensetzung der Lösung, sowie von der Natur der Grenzkurve, welche die Kristallisationskurve schneidet. Zwei Klassen von Grenzkurven sind vorhanden:

1. Grenzkurven, auf denen zwei Phasen nebeneinander kristallisieren. Eine Tangente an irgendeinen Punkt einer solchen Grenzkurve wird die Verbindungslinie der Zusammensetzungen dieser beiden Phasen schneiden. Zu dieser Klasse gehören alle Grenzkurven, deren eines Ende ein eutektischer Punkt ist, z. B. in Fig. 17 die Grenzen *A*–2, *I*–1, *M*–5, 11–7, 16–15, 13–14, *F*–14 usw.

2. Grenzkurven, auf denen eine Phase kristallisiert, während die andere zum Teil oder vollständig verschwindet. Eine an irgendeinen Punkt einer derartigen Grenzkurve gezogene Tangente wird die Verlängerung der Verbindungslinie der Zusammensetzungen von beiden Phasen schneiden. Zu dieser Klasse gehören die Grenzen 9–*V*, *B*′–4, *Z*–16, 18–*Z* und *D*–17.

Wenn man demnach die ursprüngliche Zusammensetzung einer ternären Flüssigkeit und die Art der Grenzkurve kennt, auf welche die Kristallisation beim Abkühlen der Lösung zuschreitet, so kann man aus einer Untersuchung des Gleichgewichtsdiagrammes genau feststellen, welche Phasen sich abscheiden, in welcher Reihenfolge die Kristallisation stattfindet, und welches das Endprodukt der Kristallisation ist.

Das letzte Produkt der Kristallisation einer ternären Lösung von CaO, Al_2O_3 und SiO_2 wird immer aus drei festen Phasen bestehen, deren Stabilitätsgebiete nebeneinander liegen. Es werden dieselben drei festen Phasen das Endprodukt der Kristallisation einer jeden Lösung sein, deren Zusammensetzung in dem Dreieck

liegt, das gebildet wird aus den Linien, die die Zusammensetzungen dieser drei Phasen miteinander verbinden.

Die Kenntnis der angeführten Tatsachen ist für das Studium eines ternären Systemes von beträchtlicher Bedeutung. Wenn man die Temperaturen der Grenzkurve und des Quintupelpunktes nach den Knicken etwa einer Abkühlungslinie feststellt, so ist es durchaus erforderlich, die Ursache eines derartigen Knickes (Energieänderung) zu kennen. Gewöhnlich geht man von einer ungesättigten Lösung aus, so daß der erste Knick der Erstarrungspunkt der ersten Phase ist; der zweite Knick tritt beim Schnitt der Grenzkurve auf und der dritte Knick stellt in einem solchen Fall den Quintupelpunkt dar. Lösungen von Silikatgemischen zeigen jedoch derartige Unterkühlungen, daß eine Zeit-Abkühlungskurve wertlos ist; deswegen wird bei Experimentaluntersuchungen die Zeit-Erhitzungskurve benutzt, auf welcher die festen Phasen in umgekehrter Reihenfolge wie bei der Kristallisation schmelzen. Selbst bei Erhitzungskurven sind jedoch die Knicke, die man für das Schmelzen gewisser Silikate erhält, nicht scharf; in solchen Fällen ist das Abschreckverfahren, nach dem man die optischen Eigenschaften einer Phase sowie ihre Schmelztemperatur bestimmen kann, besser geeignet.

Mit dem Abschreckungsverfahren haben wir die Beobachtungen gemacht, aus denen abzuleiten ist, was unter idealen Bedingungen der Kristallisation beim Abkühlen der Lösungen von CaO, Al_2O_3 und SiO_2 stattfinden wird. Die so erhaltenen Ergebnisse, die die vorhandenen Phasen und ihre Temperatur-Stabilitätsgebiete für gewisse Flüssigkeiten liefern, geben Beispiele von allen Arten der beschriebenen Kristallisationskurven; sie sind in den Tabellen 21—24 mitgeteilt.

Die Daten von Tabelle 21 entsprechen dem Typus der Kristallisationskurve, die einer Grenzkurve direkt bis zum eutektischen Punkte folgt. So beginnt bei der Lösung der Zusammensetzung 38% CaO, 51.5% Al_2O_3, 10.5% SiO_2 die Kristallisation von $2CaO\,Al_2O_3.SiO_2$ bei einer Temperatur zwischen 1540° und 1520°; bei 1515° hat die Kristallisationskurve die Grenze 13–12 (Fig. 17) erreicht, auf der $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ und $CaO.Al_2O_3$ nebeneinander kristallisieren, bis bei 1505° der eutektische Punkt 12 erreicht ist, worauf dann $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$, $CaO.Al_2O_3$ und $3CaO.5Al_2O_3$ nebeneinander sich abscheiden.

Tabelle 21.

Beispiele der kristallisierten Phasen, die auf der Kristallisationskurve vom einfachsten Typus in einem ternären System auftreten.

Zusammensetzung in Gew.-%			Temperatur	Vorhandene Phasen
CaO	Al_2O_3	SiO_2		
38	51.5	10.5	1540	Glas
			1520	Glas + $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$
			1515	Glas + $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + $CaO.Al_2O_3$
			1505	Glas + $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + $CaO.Al_2O_3$ + $3CaO.5Al_2O_3$
52	38	10	1470	Glas
			1450	Glas + Ca_2SiO_4
			1410	Glas + Ca_2SiO_4
			1340	Glas + Ca_2SiO_4 + $5CaO.3Al_2O_3$
			1330	Ca_2SiO_4 + $5CaO.3Al_2O_3$ + $CaO.Al_2O_3$
52.5	42.5	5	1405	Glas
			1380	Glas + $3CaO.Al_2O_3$
			1350	Glas + $3CaO.Al_2O_3$ + $5CaO.3Al_2O_3$
			1325	$3CaO.Al_2O_3$ + $5CaO.3Al_2O_3$ + Ca_2SiO_4

Die Daten von Tabelle 22 entsprechen dem Typus der Kristallisation, bei dem eine Grenzkurve bis zu einem Quintupelpunkt nicht eutektischer Natur verfolgt wird. Soweit die Zahlen erkennen lassen, ist diese Art der Kurve dieselbe, wie bei Tabelle 21; nur besteht der Unterschied, daß nach Erreichung der Temperatur $1380^0 \pm 5^0$ — des Quintupelpunktes (13) — die Verbindung $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ zum Teil verschwindet, während $2CaO.SiO_2$ kristallisiert.

Tabelle 22.

Beispiele von kristallisierten Phasen, die auf einer Kristallisationskurve auftreten, welche in einem nicht eutektischen Quintupelpunkt endet.

Zusammensetzung in Gew.-%			Temperatur	Vorhandene Phasen
CaO	Al_2O_3	SiO_2		
45	43.5	11.5	1490	Glas + $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$
			1450	Glas + $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + $CaO.Al_2O_3$
			1385	Glas + $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + $CaO.Al_2O_3$ + Ca_2SiO_4
			1375	$2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + $CaO.Al_2O_3$ + Ca_2SiO_4
47.5	37.5	15	1500	Glas + $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$
			1475	Glas + $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + Ca_2SiO_4
			1400	Glas + $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + Ca_2SiO_4
			1350	$2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + Ca_2SiO_4 + $CaO.Al_2O_3$

Die Zahlen von Tabelle 23 entsprechen dem Typus der Kristallisationskurve, bei welchem eine feste Phase bei einem Quintupelpunkt vollständig verschwindet. So hat für eine Lösung der Zusammensetzung 48.5% CaO, 12% Al_2O_3 und 39.5% SiO_2 bei der Temperatur 1340° die Kristallisationskurve die Grenzkurve *S*–4 erreicht, worauf dann $2CaO.SiO_2$ und $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ nebeneinander kristallisieren; bei 1330° ist sie durch den Quintupelpunkt 4 hindurchgegangen und schreitet auf der Grenze 4–6 fort, wo sich dann $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ und $3CaO.2SiO_2$ nebeneinander abscheiden; bei 1310° hat sie den eutektischen Punkt 6 erreicht und die Lösung verfestigt sich zu $CaO.SiO_2$, $3CaO.2SiO_2$ und $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$.

Tabelle 23.

Beispiele von kristallisierten Phasen auf einer Kristallisationskurve, die durch einen Quintupelpunkt hindurchgeht und in einem eutektischen Punkt endet.

Zusammensetzung in Gew.-%			Temperatur	Vorhandene Phasen
CaO	Al_2O_3	SiO_2		
48.5	12	39.5	1340	Glas + $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + $2CaO.SiO_2$
			1330	Glas + $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + $3CaO.2SiO_2$
			1310	$CaOSiO_2$ + $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + $3CaO.2SiO_2$
60	32.5	7.5	1480	Glas + CaO
			1460	Glas + $3CaO.Al_2O_3$ + $3CaO.SiO_2$
			1440	Glas + $3CaO.Al_2O_3$ + Ca_2SiO_4
59	32.5	8.5	1470	Glas + $3CaO.SiO_2$
			1455	Glas + $3CaO.SiO_2$ + $3CaO.Al_2O_3$ + Ca_2SiO_4
			1440	Glas + $3CaO.Al_2O_3$ + Ca_2SiO_4

Die Zahlen von Tabelle 24 entsprechen dem Typus der Kristallisationskurve, bei der ein fester Stoff auf einer Grenzkurve völlig verschwindet und die Kurve durch ein Feld nach einer anderen Grenzkurve verläuft. In einer Lösung der Zusammensetzung 53% CaO, 4% Al_2O_3, 43% SiO_2 kristallisiert bei 1420° $2CaO.SiO_2$; bei 1415° hat die Kristallisationskurve die Grenze *B'*–4 erreicht, wo $2CaO.SiO_2$ verschwindet, und die Abscheidung von $3CaO.2SiO_2$ beginnt; bei 1410° ist $2CaO.SiO_2$ völlig verschwunden, die Kristallisationslinie hat die Grenze *B'*–4 verlassen und ist in das Feld *B'*–4–6–*B* eingetreten, auf dem reines $3CaO.2SiO_2$ sich abscheidet.

Tabelle 24.

Beispiele von kristallisierten Phasen auf einer Kristallisationskurve, die durch ein Feld verläuft.

Zusammensetzung in Gew.-%			Temperatur	Vorhandene Phasen
CaO	Al_2O_3	SiO_2		
53	4	43	1420	Glas + $2CaO.SiO_2$
			1415	Glas + $2CaO.SiO_2$ + $3CaO.2SiO_2$
			1410	Glas + $3CaO.2SiO_2$
14	38.5	47.5	1574	Glas + Al_2O_3
			1570	Glas + Al_2O_3 + Al_2SiO_5
			1550	Glas + Al_2O_3 + Al_2SiO_5
			1545	Glas + Al_2SiO_5
63	25	12	1610	Glas + CaO + $3CaO.SiO_2$
			1500	Glas + $3CaO.SiO_2$
			1475	Glas + $3CaO.SiO_2$ + Ca_2SiO_4
			1425	Glas + Ca_2SiO_4 + $3CaO.Al_2O_3$

Die Anwendung der Gleichgewichte im System CaO-Al_2O_3-SiO_2 auf Probleme, bei denen diese Oxyde in Frage kommen.

Es ist nicht unsere Absicht, hier alle möglichen Anwendungen des Gleichgewichtsdiagrammes von CaO, Al_2O_3 und SiO_2 auf Probleme zu besprechen, an denen diese Oxyde teilnehmen. Wir wollen lediglich zeigen, wie dies Diagramm angewendet werden kann, und wir möchten kurz seine Anwendung auf die Untersuchung von Portlandzementklinkern und gewisse geologische Fragen betrachten.[1]

Um dies Diagramm zu erhalten, war es notwendig, die Gleichgewichtsbedingungen für die Existenz der Komponenten sowie auch von ihren verschiedenen Verbindungen, sei es in reinem Zustande oder in Mischungen, festzustellen. Diese Gleichgewichtsbedingungen sind dargestellt worden in Diagrammen, die hauptsächlich die Verhältnisse der Flüssigkeiten wiedergeben; mit anderen Worten: wir haben die Bedingungen dargelegt, unter denen die festen Komponenten und Verbindungen im Gleichgewicht mit Lösungen vorhanden sind. Die Zeichnung Fig. 17 stellt dar, wie diese Komponenten und Verbindungen aus Lösungen kristallisieren; sie ermöglicht uns, die Reihenfolge der Kristallisation sowie das Endprodukt festzustellen, wenn die Lösungen völlig kristallisiert sind.

[1] Diese Anwendungen werden ausführlicher in Arbeiten besprochen werden, die demnächst erscheinen sollen.

Diese letzten Produkte der Kristallisation von Lösungen des Systemes CaO, Al_2O_3, SiO_2, die die einzigen wesentlichen Daten sind, welche man braucht, um die meisten Probleme zu lösen, die bei diesem System auftreten, werden auf der Zeichnung von Fig. 19

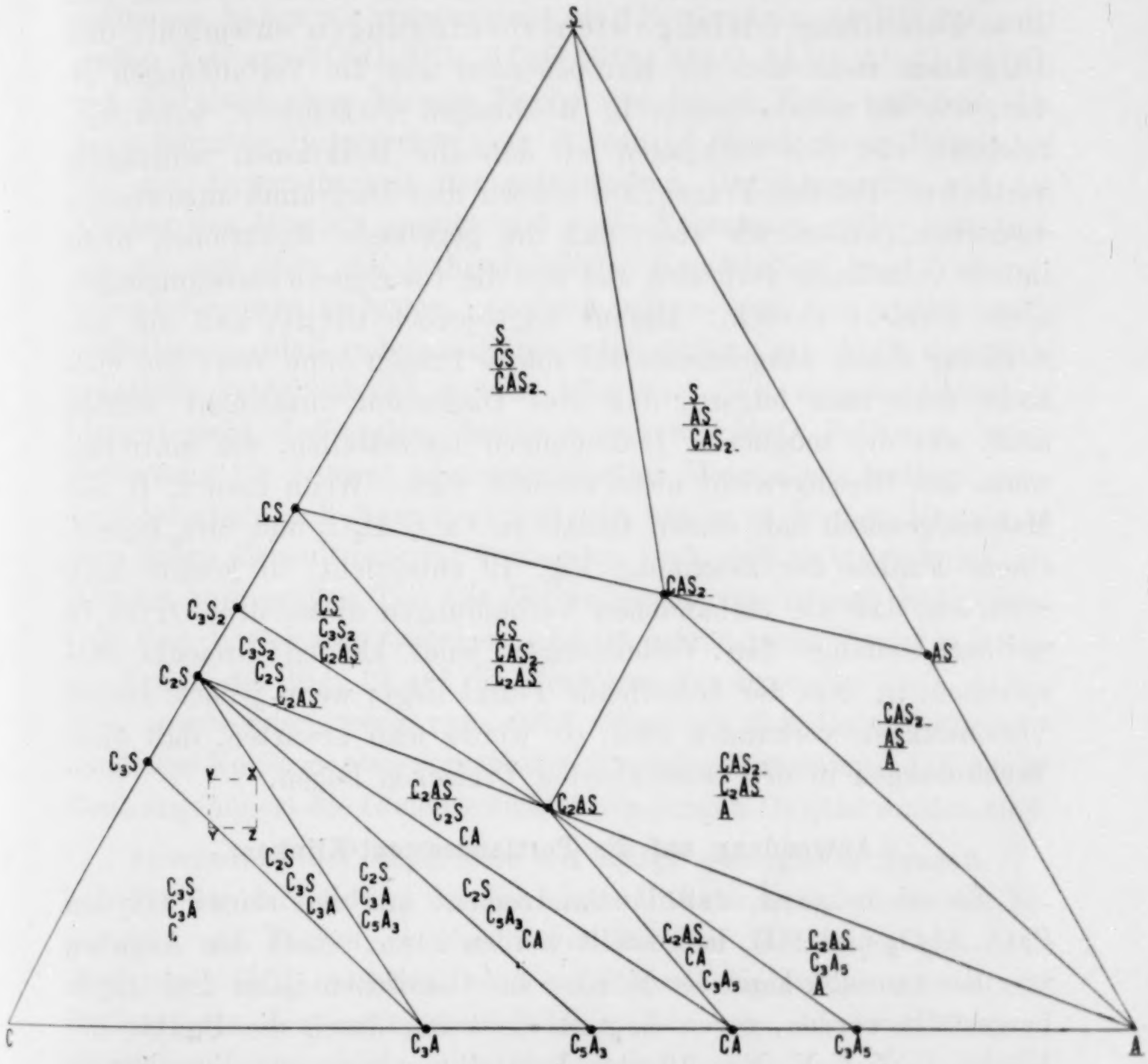


Fig. 19.

Endprodukte der Kristallisation von Lösungen aus CaO-Al_2O_3-SiO_2.

dargestellt, die, wie man sieht, aus einer großen Anzahl dreieckiger Flächen besteht. Jedes dieser Dreiecke gibt alle möglichen Gemische der drei Verbindungen wieder, deren Zusammensetzungen durch die Spitzen der Dreiecke ausgedrückt werden. Wenngleich drei bestimmte Verbindungen gemeinschaftlich nur in einem Dreieck bestehen können, so kann doch, wie man aus der Zeichnung sieht,

eine jede dieser drei Verbindungen in einer Anzahl verschiedener Dreiecke aufgefunden werden.

Wenn man die Angaben der Fig. 19 auf irgendeine Frage anwendet, bei der ein Teil dieser Zeichnung oder auch die ganze Zeichnung in Betracht kommt, so muß man sich daran erinnern, daß diese Darstellung Gleichgewichtsbedingungen entspricht; dies Diagramm stellt also die Komponenten und die Verbindungen so dar, wie sie nebeneinander in Mischungen vorkommen, wenn hinreichend viel Zeit vorhanden ist, daß alle Reaktionen vollständig verlaufen. Bei den Fragen, auf die wir dies Diagramm anzuwenden wünschen, wissen wir aber, daß die gegebenen Reaktionen nicht immer vollständig verlaufen und daß die Gleichgewichtsbedingungen nicht erreicht werden. Daraus folgt jedoch nicht, daß die Anwendung dieses Diagrammes auf solche Fragen ohne Wert ist; vielmehr muß man folgern, daß dies Diagramm untersucht werden muß, um die möglichen Bedingungen festzustellen, die eintreten, wenn das Gleichgewicht nicht erreicht wird. Wenn man z. B. ein Materialgemisch hat, dessen Gehalt an CaO, Al_2O_3 und SiO_2 irgendeinem Punkte der Zeichnung Fig. 19 entspricht, so könnte man erwarten, daß die vorhandenen Verbindungen dieser drei Oxyde in weitem Umfange den Verbindungen jenes kleinen Dreiecks entsprechen, in dem der betreffende Punkt liegt; wenn jedoch andere Verbindungen vorhanden sind, so würde man erwarten, daß diese Verbindungen in den benachbarten Dreiecken liegen.

Anwendung auf die Portlandzement-Klinker.

Es ist bekannt, daß Portlandzement aus den reinen Oxyden CaO, Al_2O_3 und SiO_2 hergestellt werden kann. Nach den Angaben von Richardson kann der Klinker aus Gemischen dieser drei Oxyde hergestellt werden, deren Zusammensetzung durch die Punkte der Fläche *V*–*X*–*Z*–*Y* (Fig. 19) zur Darstellung kommen; diese Fläche liegt fast völlig im Dreieck C_2S–C_3S–C_3A. Demnach würde ein Zementklinker aus reinem CaO, Al_2O_3 und SiO_2, der hinreichend lange bei einer genügend hohen Temperatur gebrannt ist, aus den drei Verbindungen $2CaO.SiO_2$, $3CaO.SiO_2$ und $3CaO.Al_2O_3$ bestehen. Wenn man sich jedoch dem Gleichgewicht nur genähert hat, ohne es zu erreichen, so müßte man erwarten, außer diesen drei Verbindungen noch freies CaO oder die Verbindung $5CaO.3Al_2O_3$ oder beide zu finden.

Käuflicher Portlandzement-Klinker hat einen Gehalt an CaO,

Al_2O_3 und SiO_2 von über 90%; seine Herstellung geschieht so, daß man eine Annäherung an Gleichgewichtsverhältnisse erwarten kann, so daß es möglich erscheint, aus Fig. 19 zu entnehmen, welche Verbindungen von CaO, Al_2O_3 und SiO_2 gebildet werden, wenn man die Rohmaterialien für den Portlandzement brennt. Aus diesen Darstellungen haben wir vorausgesagt, daß Portlandzement-Klinker zum großen Teil aus $3CaO.SiO_2$, $2CaO.SiO_2$, $3CaO.Al_2O_3$, $5CaO.3Al_2O_3$ und vielleicht einer kleinen Menge von freiem Kalk bestehen; die dann folgende Untersuchung im Bureau of Standards in Pittsburg[1] hat die Anwendbarkeit der entwickelten Gesichtspunkte auf die Klinker des Handels gezeigt und diese Voraussage völlig bestätigt. Als wir uns über die wahrscheinliche Konstitution von Portlandzement-Klinkern äußerten, glaubten wir — was sich später auch bestätigte —, daß andere Komponenten außer CaO, Al_2O_3 und SiO_2 praktisch vernachlässigt werden könnten. Wir meinen allerdings hiermit nicht, daß andere Komponenten wie MgO, FeO usw., keine Bedeutung für Zement oder zementartige Materialien besitzen, sondern lediglich, daß diese Komponenten nur in so kleinen Mengen in dem rohen Zementmaterial vorhanden sind, daß wahrscheinlich die Klinker zum großen Teil aus Verbindungen von reinem Kalk, Tonerde und Kieselsäure bestehen. Es ist jedoch nicht direkt zulässig, die Daten der Fig. 19 auf die Probleme des Systemes CaO, Al_2O_3, SiO_2 anzuwenden, wenn man nicht sicher ist, daß die anderen vorhandenen Komponenten vernachlässigt werden können und daß wenigstens angenähert die Gleichgewichtsbedingungen erreicht worden sind.

Anwendung der Ergebnisse auf einige geologische Fragen.

Bei der Anwendung der bei dieser Untersuchung erhaltenen Ergebnisse auf Fragen, welche die natürlichen Mineralien aus CaO, Al_2O_3 und SiO_2 betreffen, muß man vorsichtig vorgehen, weil die Bedingungen der natürlichen Bildung sehr von den Verhältnissen abweichen, unter denen dies System im Laboratorium untersucht worden ist. Es sind zwei Hauptunterschiede vorhanden: 1. unter geologischen Bedingungen finden die Reaktionen unter hohem Druck statt (der überdies wahrscheinlich weder konstant noch gleichförmig ist); 2. die verwickelte Zusammensetzung der mineralischen Lösung, insbesondere die Gegenwart flüssiger Bestandteile, besonders Wasser bei unbekannter Konzentration (Druck); diese beiden Faktoren würden einen Einfluß von unbekannter Größe auf die Lage der

[1] Die Konstitution des Portlandzementes von P. H. Bates, Concrete-Cement Age (Cement mill section) **2**, 3.

verschiedenen Stabilitätsgebiete ausüben und könnten wohl ihre Zahl und ihren Charakter ändern.[1] Aus diesem Grunde finden wir in der Natur Mineralien, die im wesentlichen aus CaO, Al_2O und SiO_2 bestehen (z. B. Cyanit), die aber im Laboratorium nicht erhalten werden konnten; andererseits können Verbindungen dieser Oxyde, die bisher vom Petrographen nicht beobachtet worden sind, synthetisch hergestellt werden (z. B. $CaO.Al_2O_3$); aber aus diesen Umständen müssen wir den Schluß ziehen — in der Annahme, daß diese Verbindung in der Tat auf der Erde nicht vorkommt —, daß die Verbindung sich gebildet habe und später verschwunden ist, indem Verbindungen daraus entstanden sind, die unter den besonderen Verhältnissen größere Stabilität besitzen. In jedem Falle ist der erste Schritt bei einer vollständigen Untersuchung — die auch die Wirkungen des Druckes, der Gegenwart von Wasser usw. einschließen muß — eine sorgfältige Untersuchung der Beziehungen zwischen den reinen Komponenten und zwischen ihren Verbindungen, die sich unter den einfachsten Experimentalbedingungen bilden.

Einige mögliche Anwendungen auf geologische Probleme sollen in einer späteren Arbeit behandelt werden; im Augenblick möchten wir nur die Tatsache betonen, daß diese sehr wichtigen Unterschiede die Gültigkeit aller Folgerungen aus dem Verhalten und den Beziehungen der reinen trockenen Oxyde bei hohen Temperaturen und bei atmosphärischem Druck beeinflussen.

Die aus CaO, Al_2O_3 und SiO_2 bestehenden synthetischen Mineralien, die wir hergestellt haben, sind Quarz, Tridymit und Cristobalit (SiO_2); Korund (Al_2O_3); Wollastonit ($CaO.SiO_2$); Sillimanit ($Al_2O_3.SiO_2$); Anorthit ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$); diese alle haben dieselbe Zusammensetzung und praktisch dieselben optischen Eigenschaften wie die natürlichen Mineralien. Die Verbindung $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ hat dieselben optischen Eigenschaften, aber nicht dieselbe Zusammensetzung, die man dem natürlichen Mineral Gehlenit zuschreibt; die Analyse dieses Minerals schwankt aber in so weiten Grenzen, daß man wohl ein Recht zu der Annahme hat, die wirkliche Zusammensetzung des natürlichen Gehlenits sei $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$. Die Verbindungen, welche gleichzeitig synthetische Mineralien sind, wurden in Fig. 19 unterstrichen; aus dieser sieht man, daß fünf Dreiecke vorhanden sind, in denen die allein vorkommenden Verbindungen synthetische Mineralien sind; jedes Dreieck ist das Stabilitätsgebiet

[1] Eine Besprechung einiger dieser Punkte siehe bei Johnston und Niggli, *Journ. Geology* **21** (1913), 589—599.

einer Gruppe von drei. In den Dreiecken, in denen SiO_2 vorkommt, tritt es je nach der Temperatur entweder als Quarz oder als Tridymit oder als Cristobalit auf.

Zusammenfassung.

Auf den voraufgehenden Seiten ist ein Bericht über eine sorgfältige Untersuchung des Systemes CaO–Al_2O_3–SiO_2 gegeben, bei welcher etwa 7000 Erhitzungsversuche mit nachfolgenden optischen Prüfungen der Produkte ausgeführt wurden. Dies ternäre System erwies sich als kompliziert; das Gleichgewichtsdiagramm, das die Stabilitätsbeziehungen der Komponenten und Verbindungen bei atmosphärischem Druck darstellt, enthält nicht weniger als 14 getrennte Felder. Die Aufzeichnung der Grenzen der verschiedenen Felder war nur möglich, durch Anwendung der Phasenregel; das Ergebnis zeigt, daß dieses Prinzip ebenso auf die nur bei hohen Temperaturen flüssigen Oxydgemische anwendbar ist, wie auf die gewöhnlichen Lösungen.

Die Beziehungen zwischen den Komponenten und den verschiedenen Verbindungen in den drei binären Systemen und im ternären System sind in einer Reihe von Temperatur-Konzentrations-Diagrammen dargestellt. Eine Liste dieser Verbindungen mit ihren Zusammensetzungen, Umwandlungs-, Schmelz- oder Dissoziationspunkten und optischen Eigenschaften sowie den Koordinaten (Temperatur und Zusammensetzung) der verschiedenen Quadrupel- und Quintupelpunkten ist beigefügt. Aus diesen Daten kann man mit Hilfe der Theorie der Kristallisationslinien, wie wir gezeigt haben, voraussagen, welche Stoffe sich aus einer langsam abkühlenden Lösung, die nur CaO, Al_2O_3 und SiO_2 enthält, abscheiden, in welcher Reihenfolge die Abscheidung stattfindet, und welches die entsprechenden Temperaturen sind.

Wenngleich das Diagramm mit den Endprodukten der Kristallisation die kontinuierliche Erreichung des Gleichgewichtes zur Voraussetzung hat, so kann man doch mit beträchtlicher Sicherheit das Endprodukt einer Reaktion in Gemischen der drei reinen Oxyde voraussagen, selbst wenn die Reaktion nicht vollständig verläuft. Dies ist der Fall beim Portlandzement-Klinker, der im wesentlichen ein Gemisch aus $3CaO.SiO_2$, $2CaO.SiO_2$, $3CaO.Al_2O_3$ mit etwas $5CaO.3Al_2O_3$ und möglicherweise einer geringen Menge von freiem CaO ist, wenn man ihn in der gewöhnlichen Weise aus reinen Oxyden herstellt; dieser Schluß ist durch die Untersuchung des Bureau of Standards über technische Klinker bestätigt worden.

Tabelle 25. Optisch-kristallographische

Zusammensetzung	Krystall-system	Krystall-tracht	Spaltbarkeit	Härte	Ver-längerung	Optische Orientierung
CaO	isometrisch	Würfel	vollkommen (100)	3—4		
Al_2O_3 Korund	hexagonal	dünne hexagonal. Platten		9		$c = a$
SiO_2 α-Quarz	hexagonal trapezoedr.-tetartoedr.	pyramidal		7	γ	$c = \gamma$
β-Quarz	hexagonal trapezoedr.-hemiedr.	pyramidal			γ	$c = \gamma$
α-Tridymit	rhombisch	dünne pseudo-hex. Platten		6.5		
β-Tridymit	hexagonal	hexagonale Platten				$c = \gamma$
α-Cristobalit	wahrscheinlich tetragonal	Körner				$c = a$
β-Cristobalit	isometrisch	Körner				
β-CaO . SiO_2 Wollastonit	monoklin	Platten Latten	g (100) d (001)	5	γ α	$b = \beta$ $c : a = +32$
α-CaO-SiO_2 Pseudo-wollastonit	monoklin (pseudo-hexagonal)	Körner		5		
$3CaO . 2SiO_2$	wahrscheinlich rhombisch	unregelmäß. Körner				
γ-$2CaO . SiO_2$	wahrscheinlich monoklin	prismatisch	g (001) g (100)		γ α	$b = \beta$ $c : \gamma = 3°$ (?)
β-$2CaO . SiO_2$	rhombisch oder monoklin	unregelmäß. Körner, Prism.	schwach	5—6		
α-$2CaO . SiO_2$	monoklin oder triklin	unregelmäß. Körner		5—6		$c : a = 18°$
β'-$2CaO . SiO_2$		Körner				
$3CaO . SiO_2$	monoklin (?)	Körner				$c = \gamma$
$Al_2O_3 . SiO_2$ Sillimanit	rhombisch	Fasern Prismen	g (100)	6—7	γ	$b = a$ $c = \gamma$
$3CaO . Al_2O_3$	isometrisch	Körner	p (111) oder p (110)	6		
$5CaO . 3Al_2O_3$ stabil	isometrisch	Körner	schwach prismatisch	5		
$5CaO . 3Al_2O_3$ instabil	wahrscheinlich rhombisch	Fasern Prismen		5	a	
$CaO . Al_2O_3$	wahrscheinlich monoklin	unregelmäß. Körn. Fasern	prismatisch	6.5		
$3CaO . 5Al_2O_3$ stabil	tetragonal	Körner		6.5	γ	$c = \gamma$
$3CaO . 5Al_2O_3$ instabil	wahrscheinlich rhombisch	Fasern Prismen		5.5	γ	
$CaO . Al_2O_3 . 2SiO_2$ Anorthit	triklin	Latten Platten	g (001) g (010)	6		$a : a'$ auf 001 = − 35
$2CaO . Al_2O_3 . SiO_2$ Gehlenit	tetragonal	Körner	d (001)	6		$c = a$
$3CaO . Al_2O_3 . SiO_2$	rhombisch (?)	Fasern			γ	

Eigenschaften der Verbindungen.

α	β	γ	Opt. Charakter	Optischer Achsenwinkel	Bemerkungen
		1.83			Krystalle zeigen oft optische Anomalien.
1.760		1.768	−	einachsig	Krystallisiert leicht.
1.544		1.553	+	einachsig	Stabil unter 575°.
			+	einachsig	Stabil zwischen 575° und 870°. Geht beim Abkühlen in α-Quarz über.
1.469		1.473	+	groß	Stabil unter 117°. Gewöhnlich in fein verwachsenen Aggregaten.
			+	einachsig	Existiert nur über 117°. Verwandelt sich beim Abkühlen in α-Tridymit.
1.484		1.487	−		Existiert unter 200°.
					Existiert nur oberhalb 200°. Geht beim Abkühlen über in α-Cristobalit.
1.616	1.629	1.631	−	$2E = 70°$	Ist dem natürlichen Mineral in jeder Beziehung ähnlich.
1.610	1.611	1.654	+	sehr klein	Polysynthetische Zwillingsbildung nicht ungewöhnlich. Auslöschungswinkel klein.
1.641		1.650	+	groß	
1.642	1.645	1.654	−	$2E = 52°$	Wird nur als feines Pulver erhalten. Ebene der opt. Achsen normal z. Spaltrichtung.
1.717		1.735	+	groß	Ebene der optischen Achsen parallel zur Verlängerung
1.715	1.720	1.737	+	groß	Verwickelte Zwillingsbildung ist für diese Form charakteristisch.
		1.715	+	kleinod. einachs. (?)	Doppelbrechung sehr scharf.
		1.715	−	klein oder einachsig	Doppelbrechung sehr schwach. Zwillingslamellen nicht ungewöhnlich.
1.638	1.642	1.653	+	klein	Brechungsindizes etwas geringer als in natürlichem Mineral.
		1.710			Gewöhnlich treten graue Interferenzfarben auf infolge von Spannung.
		1.608			Stabile Form.
1.687		1.692	− (?)	groß	Ebene der optischen Axen parallel mit der Faserlänge.
1.643	1.655	1.663	−	$2V = 36°$	Komplizierte Zwillingsbildung ist charakteristisch.
1.617		1.652	+		Andeutung von kleinem $2E$ wurde bei einigen Schnitten bemerkt.
1.662	1.671	1.674	−	$2V = 35°$	Achsendispersion stark $2V_r > 2V_v$. Ebene d. opt. Achsen parallel d. Faserlänge.
1.576	1.585	1.589	−	groß	Polysynthet. Zwillingsgebild charakteristisch.
1.658		1.669	−	einachsig	Krystallisiert leicht.
1.675		1.685	+	groß	Gewöhnl. in fein. Faseraggregaten. Ebene der opt. Achsen parallel zur Faserlänge.

Tabelle 26.

A. Verbindungen. — Umwandlungspunkte.

Formel	Gew.-% CaO	Gew.-% Al_2O_3	Gew.-% SiO_2	Umwandlung	Temperatur
CaO	100			Schmelzen	2570°[1]
Al_2O_3		100		„	2050°[1]
SiO_2			100	„	1625°[2]
SiO_2			100	Tridymit ⇌ Cristobalit	1470°[2]
a-$CaO.SiO_2$	48.2		51.8	Schmelzen	1540° ± 2°
$CaO.SiO_2$	48.2		51.8	$a \rightleftharpoons \beta$	1200° ± 2°
a-$2CaO.SiO_2$	65		35	Schmelzen	2130° ± 20°
$2CaO.SiO_2$	65		35	$\gamma \rightleftharpoons \beta$	675° ± 5°
$2CaO.SiO_2$	65		35	$\beta \rightleftharpoons a$	1420° ± 2°
$3CaO.2SiO_2$	58.2		41.8	Dissoziation in a-$2CaO.SiO_2$ und Flüssigkeit	1475° ± 5°
$3CaO.SiO_2$	71.59		26.41	Dissoziation in a-$2CaO.SiO_2$ u. CaO	1900° ± 20°
$3CaO.Al_2O_3$	62.22	37.78		Dissoziation in CaO und Flüssigkeit	1535° ± 2°
$5CaO.3Al_2O_3$	47.78	52.22		Schmelzen	1455° ± 5°
$CaO.Al_2O_3$	35.44	64.56		„	1600° ± 5°
$3CaO.5Al_2O_3$	24.78	75.22		„	1720° ± 10°
$Al_2O_3.SiO_2$		62.85	37.15	„	1816° ± 10°
$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$	20.09	36.63	43.28	„	1550° ± 2°
$2CaO.Al_2O_3.SiO_2$	40.83	37.19	21.98	„	1590° ± 2°
$3CaO.Al_2O_3.SiO_2$	50.9	30.9	18.2	Dissoziation in β-$2CaO.SiO_2$ und $CaO.Al_2O_3$	1335° ± 5°

B. Binäre Eutektika — Schmelzpunkte.

Kristallphasen	Gew.-% CaO	Gew.-% Al_2O_3	Gew.-% SiO_2	Temperatur
a-$CaO.SiO_2$ + SiO_2	37		63	1436° ± 5°
a-$CaO.SiO_2$ + $3CaO.2SiO_2$	54.5		45.5	1455° ± 5°
a-$2CaO.SiO_2$ + CaO	67.5		32.5	2065° ± 10°
$3CaO.Al_2O_3$ + $5CaO.3Al_2O_3$	50	50		1395° ± 5°
$5CaO.3Al_2O_3$ + $CaO.Al_2O_3$	47	53		1400° ± 5°
$CaO.Al_2O_3$ + $3CaO.5Al_2O_3$	33.5	66.5		1590° ± 5°
$3CaO.5Al_2O_3$ + Al_2O_3	24	76		1700° ± 10°
$Al_2O_3.SiO_2$ + SiO_2		13	87	1610° ± 10°
$Al_2O_3.SiO_2$ + Al_2O_3		64	36	1810° ± 10°

[1] Kanolt, J., *Wash. Acad. Sci.* **3** (1913), 315.

[2] Fenner, *Am. J. Sci.* (4) 37 (1913), 331—384.

B. Binäre Eutektika — Schmelzpunkte (Fortsetzung).

Krystallphasen	Gew.-% CaO	Gew.-% Al_2O_3	Gew.-% SiO_2	Temperatur
$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ + α-$CaO.SiO_2$	34.1	18.6	47.3	1299° ± 5°
$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ + SiO_2	10.5	19.5	70	1359° ± 5°
$2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + α-$2CaO.SiO_2$	49.6	23.7	26.7	1545° ± 5°
$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ + Al_2O_3	19.3	39.3	41.4	1547° ± 5°
$2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + $CaO.Al_2O_3$	37.8	52.9	9.3	1512° ± 5°
$2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + $3CaO.5Al_2O_3$	35	50.8	14.2	1552° ± 5°
$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ + $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$	30.2	36.8	33	1385° ± 5°
$2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + α-$CaO.SiO_2$	45.7	13.2	41.1	1316° ± 5°
β-$2CaO.SiO_2$ + $5CaO.3Al_2O_3$	51.3	41.8	6.9	1350° ± 5°

C. Nichteutektische Quadrupelpunkte.

Kristallphasen	Gew.-% CaO	Gew.-% Al_2O_3	Gew.-% SiO_2	Temperatur
$3CaO.2SiO_2$ + α-$2CaO.SiO_2$	55.5		44.5	1475° ± 5°
CaO + $3CaO.Al_2O_3$	57	43		1535° ± 2°

D. Ternäre Eutektika — Schmelzpunkte.

Kristallphasen	Gew.-% CaO	Gew.-% Al_2O_3	Gew.-% SiO_2	Temperatur
$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ + SiO_2 + α-$CaO.SiO_2$	23.25	14.75	62	1165° ± 5°
$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ + $Al_2O_3.SiO_2$ + SiO_2	9.8	19.8	70.4	1345° ± 5°
$2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + $3CaO.2SiO_2$ + α-$CaO.SiO_2$	47.2	11.8	41	1310° ± 5°
$2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + $CaO.Al_2O_3$ + $3CaO.5Al_2O_3$	37.5	53.25	9.25	1505° ± 5°
$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ + $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + α-$CaO.SiO_2$	38	20	42	1265° ± 5°
$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ + $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ + Al_2O_3	29.2	39	31.8	1380° ± 5°
β-$2CaO.SiO_2$ + $CaO.Al_2O_3$ + $5CaO.3Al_2O_3$	49.5	43.7	6.8	1335° ± 5°
β-$2CaO.SiO_2$ + $3CaO.Al_2O_3$ + $5CaO.3Al_2O_3$	52	41.2	6.8	1335° ± 5°

E. Nichteutektische Quintupelpunkte.

Kristallphasen	Gew.-% CaO	Gew.-% Al_2O_3	Gew.-% SiO_2	Temperatur
$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$, Al_2O_3, $Al_2O_3.SiO_2$	15.6	36.5	47.9	$1512^0 \pm 5^0$
$2CaO.Al_2O_3.SiO_2$, β-$2CaO.SiO_2$, $CaO.Al_2O_3$	48.3	42	9.7	$1380^0 \pm 5^0$
$2CaO.Al_2O_3.SiO_2$, $3CaO.2SiO_2$, β-$2CaO.SiO_2$	48.2	11.9	39.9	$1335^0 \pm 5^0$
$3CaO.5Al_2O_3$, $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$, Al_2O_3	31.2	44.5	24.3	$1475^0 \pm 5^0$
$3CaO.SiO_2$, $3CaO.Al_2O_3$, α-$2CaO.SiO_2$	58.2	33	8.7	$1455^0 \pm 5^0$
CaO, $3CaO.SiO_2$, $3CaO.Al_2O_3$	59.7	32.8	7.5	$1470^0 \pm 5^0$
CaO, α-$2CaO.SiO_2$, $3CaO.SiO_2$	68.4	9.2	22.4	$1900^0 \pm 20^0$

Beim Abschluß dieses Berichtes über eine lange und bisweilen recht schwierige Untersuchung ist es den Verfassern ein besonderes Vergnügen, Herrn Professor W. D. Bancroft für viele Ratschläge ihren Dank auszusprechen und ebenso ihren Herren Kollegen Dr. John Johnston, E. S. Shepherd und I. B. Ferguson für ihre freundliche vielseitige Unterstützung.

Geophysical Laboratory, Carnegie Inst. of Washington. Washington, D. C.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1915.

Zusammenfassende Übersicht der in den Kalisalzlagern stattgefundenen chemischen Umwandlungsprozesse.

Von M. Rózsa.

Die in den Kalisalzlagern stattgefundenen chemischen Umwandlungsprozesse abgelagerter Salze können auf Grund meiner bisherigen Untersuchungen[1] folgendermaßen eingeteilt werden:

I. Umwandlungsprozesse ohne Zwischenphasen.

a) Hydrometamorphose. Hierher gehören jene zumeist hydratisierten Salze, deren Entstehung auch ohne wesentliche Erhöhung der Bodentemperatur möglich war (Kainit, Leonit, Schönit, Astrakanit, Reichardit, Sylvin usw.).

b) Hydrothermale Metamorphose. Die Einwirkung der zirkulierenden Laugen erfolgte bei gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur. Diese höheren Temperaturen konnten sowohl infolge der durch die mächtige Bedeckung der Salzlager verursachten Erhöhung der geothermalen Temperaturzone entstehen, als auch mit tektonischen Einwirkungen verbunden sein, wobei eingedrungene Laugen und das mechanisch und chemisch gebunden gewesene Wasser von Stellen größeren Druckes in solche von kleinerem Drucke hingepreßt wurden (Hartsalz, Langbeinit, Loeweit, Vanthoffit usw.).

c) Thermometamorphose. Hierher gehören jene ursprünglich hydratisiert gewesenen Salze (Gips, Magnesiumsulfathexahydrat, Magnesiumsulfatheptahydrat, Kainit usw.), welche infolge der bereits erwähnten Temperaturerhöhungen in ihre Dehydratationsprodukte (Anhydrit, Kieserit, Hartsalz usw.) umgewandelt wurden. Mit beginnender Laugenzirkulation war jedoch der weitere Verlauf dieser Umwandlungsprozesse ein hydrothermaler.

II. Umwandlungsprozesse mit einer Zwischenphase.

a) Thermometamorphose mit der Zwischenphase einer vorherigen Hydrometamorphose, welch letzterer Prozeß bei verhältnismäßig niedrigeren Temperaturen stattfand. Die in Ib angegebenen Endprodukte entstanden aus den in Ia an-

[1] *Z. anorg. Chem.* **86**, 163, 88, 321. **90**, 377, **91**. 299.

gegebenen Umwandlungsprodukten. An durchgetränkten Stellen der Salzlager fand demnach eine nachträgliche Erhöhung der Bodentemperatur statt.

b) Hydrometamorphose mit der Zwischenphase der in Ib angegebenen hydrothermalen Metamorphose. Auf diese Weise konnten sich jene Mineralien, welche unter ihre Bildungstemperatur abgekühlt wurden, infolge der Einwirkung zusickernder Laugen in diejenigen Mineralien umwandeln, aus welchen sie bei Erreichung der Bildungstemperatur entstehen können. So wandelte sich das Hartsalz in Thanit[1] (Kainit) um, während aus dem Langbeinit Leonit (I) und aus dem Loeweit Astrakanit (II) zu erwarten wären:

$$\text{I. } K_2Mg_2(SO_4)_3 + 5H_2O = K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O + MgSO_4 \cdot H_2O.$$
$$\text{II. } Mg_2Na_4(SO_4)_4 \cdot 5H_2O + 3H_2O = 2MgNa_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O.$$

III. Umwandlungsprozesse mit zwei Zwischenphasen.

Die in Ia angegebenen Produkte der Hydrometamorphose wurden zuerst in die in Ib angegebenen thermalen Produkte umgewandelt und nachher infolge einer rezidiven Hydrometamorphose zu den Salzen der in Ia angegebenen Hydrometamorphose zurückgewandelt. Die Endprodukte sind dieselben wie in IIb, nur fand die vorherige hydrothermale Umwandlung in zwei getrennten Phasen statt. —

Bei Erörterung der Umwandlungsprozesse des Carnallits kann auch jene Eventualität des Zerfalles nicht außer acht gelassen werden, welche nach den Untersuchungen VAN 'T HOFFS infolge der Temperaturerhöhung bis zu 167.5° und unter teilweiser Schmelzung erfolgen kann. Wird nämlich der Carnallit in zugeschmolzenem Rohre erhitzt, so scheidet sich bei 167.5° außer der Schmelze auch ein festes Salz aus. Der nach dem Auspressen der Schmelze bei 167.5° zurückgebliebene Rückstand hatte nach VAN 'T HOFF die folgende Zusammensetzung:

$$KCl \cdot 0.07(MgCl_2 \cdot 6H_2O).$$

Diese Schmelztemperatur wurde durch den Zusatz von Magnesiumchlorid oder von einem Hydrat, das weniger Wasser enthält als $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, bis zu 152.5° erniedrigt. Die Erniedrigung der Schmelztemperatur kann auch beim einfachen Erhitzen des Carnallits als Folge seiner teilweisen Entwässerung auftreten.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **88**, 328.

Bei den obwaltenden Möglichkeiten der Umwandlungsprozesse konnte jedoch ein rein thermaler Zerfall des Carnallits in KCl und $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ in den Kalisalzlagern nur äußerst selten stattfinden, da die Zirkulation des mechanisch und chemisch gebunden gewesenen Wassers einen ähnlichen Prozeß kaum zuließ. Die Schmelztemperatur des Carnallits wurde nämlich durch die Einwirkung zirkulierender Laugen zumeist erniedrigt. Wenn wir nun diesen Umstand in Betracht ziehen, so gelangen wir eigentlich auf die Schmelzkurve des Carnallits in Berührung mit wechselnden Wassermengen und unter Ausscheidung von Chlorkalium. Das ist aber nichts anderes als die Löslichkeitskurve der Carnallitchlorkaliummischung und die Zersetzung des Carnallits erweist sich demnach als ein hydrothermaler Umwandlungsprozeß.

Es mögen bei dieser Gelegenheit auch die quantitativen Verhältnisse der ohne Zusatz von Wasser vor sich gehenden thermalen Umwandlung des Carnallits in Erwägung gezogen werden. Van 't Hoff erhielt bei 167.5° aus dem Carnallit 75% des Chlorkaliums als solches und 75% geschmolzenes Magnesiumchlorid mit 25% unverändertem Carnallit:

$$MgKCl_3 \cdot 6H_2O = 0.75\,KCl + (MgCl_2 \cdot 0.25\,KCl \cdot 6H_2O).$$

Die zweite Operation mit dem aus der ausgepreßten Schmelze sich ausgeschiedenen Carnallit ließ nur 6.25% Carnallit ungespalten. Eine bei 152.5° stattgefundene Spaltung des Carnallits würde 12% Carnallit, bzw. in Verbindung mit der zweiten Operation 1.44% Carnallit ungespalten lassen.

Die an verschiedenen Stellen desselben Horizontes genommenen Proben erwiesen die Zusammensetzung des Hartsalzlagers als eine örtlich sehr veränderliche. Entsprechende Veränderungen der Zusammensetzung konnte ich aber auch in den Hauptsalzmutterlagern vorfinden. Der Carnallitgehalt nimmt nämlich stellenweise stark ab, während an anderen Stellen die in horizontaler Richtung hingepreßten Carnallitmengen sich in mächtigen Ausbauchungen anhäufen. Ähnliche Veränderungen des Carnallitgehaltes zwischen den Leitsalzbänken B und D im Staßfurter Berlepschwerke sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Entfernung vom Schachte in Metern (IV. Hauptsohle)	**50**	**220**	**300**	**550**	**800**	**950**	**1200**	**1350**
Carnallitgehalt in %	**17.6**	**14.1**	**22.1**	**13.6**	**23.0**	**12.9**	**14.4**	**26.4**

Wenn auch daher bereits die carnallitischen Mutterlager große

Schwankungen der Zusammensetzung in demselben Horizonte aufweisen, so läßt sich auf Grund der vergleichenden quantitativen Untersuchungen dennoch feststellen, daß die Umwandlung des Carnallits zu Sylvin an vielen Stellen mit einer Verarmung des Lagers an Kalium verbunden war. Diese Verarmung erfolgte aber zumeist nicht durch die Auspressung von Schmelzen, sondern in Verbindung mit der Laugenzirkulation, wobei außer dem Chlormagnesium, je nach den örtlich bestandenen Gleichgewichtszuständen, auch bestimmte Mengen des Carnallits aufgelöst und ausgepreßt wurden.

Die ausgepreßten Laugen konnten demnach nicht nur bis zur Ausscheidung des Bischofits, sondern auch zur Ausscheidung des Carnallits gesättigt sein, wofür die bis zu den unteren Grenzschichten des jüngeren Steinsalzlagers häufig vorkommenden Carnallitnester genügenden Beweis liefern.

Budapest II, Städt. chem. Laboratorium, den 16. April 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1915.

Über die Reaktionen zwischen Kobaltoxydul und Aluminiumoxyd bei höheren Temperaturen.

Von J. Arvid Hedvall.

In zwei vorigen Abhandlungen habe ich die Reaktionsprodukte zwischen CoO und ZnO bzw. MgO beschrieben. Es hat sich herausgestellt, daß in den genannten Fällen feste Lösungen entstehen. Im folgenden werde ich die Ergebnisse einer Untersuchung über das Verhältnis von CoO und Al_2O_3 bei starker Erhitzung mitteilen. Diese beiden Oxyde reagieren miteinander bei verschiedener Hitze so, daß zwei Aluminate entstehen — ein blaues und ein grünes. Die Arbeitsmethoden zur Herstellung der beiden Verbindungen sind etwa dieselben wie in den vorher von mir behandelten Oxydsystemen.[1]

Über kristallisiertes Al_2O_3.

Das Al_2O_3 läßt sich nach mehreren Methoden in kristallisierter Form darstellen.[2] Aus Schmelzen von Al_2O_3 + Borax oder Al_2S_3 haben Ebelmen[3] bzw. Hondard[4] rhomboedrische Kristalle erhalten, die ziemlich groß und wohlausgebildet waren. Dieselbe Ausbildung hat auch Hautefeuille[5] bei sehr starker Erhitzung von amorphem Al_2O_3 beobachtet. Es sind übrigens niemals einem anderen System als dem hexagonalen angehörende Al_2O_3-Kristalle dargestellt worden.

Es wurde in meinen Versuchen das Hauptgewicht nicht auf die Erhaltung wohlausgebildeter und großer Kristalle gelegt, sondern vielmehr auf die Herstellung homogener Glühprodukte. Zur Erfüllung dieser etztgenannten Forderung hat sich KCl als Flußmittel sehr geeignet gezeigt.

Das Al_2O_3 scheidet sich aus diesen KCl-Schmelzen immer als äußerst winzige, abgerundete Körner ab, die man nur der Doppelbrechung wegen als anisotrop ansehen muß. — Die Forscher, die

[1] *Z. anorg. Chem.* **86** (1914), 201 u. 296.
[2] Gmelin-Kraut, **2**: **2**, S. 591.
[3] *J. B.* (1847/48), 23 und (1851), 12.
[4] *Compt. rend.* **144** (1907), 1349.
[5] *Ann. Chim. Phys.* [4] **4** (1864), 153.

sich mit den Eigenschaften des kristallisierten (also des stark erhitzten) Al_2O_3 befaßt haben, stimmen auch darin überein, daß es in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. So hat z. B. HOUDARD[1] gefunden, daß eine Dekomposition mit $KHSO_4$ am zweckmäßigsten war, um das Aluminium in lösliche Form zu bringen. MITSCHERLICH[2] gab an, daß eine Mischung von 8 Teilen konz. H_2SO_4 mit 3 Teilen H_2O beim Erhitzen in einem zugeschmolzenen Rohr das Al_2O_3 in Lösung brachte. Die Temperatur, bei welcher das Al_2O_3 sich der Wirkung der gewöhnlichen Lösungsmittel entzieht, wurde von LE CHATELIER[3] zu 850° C bestimmt. — Für das von mir dargestellte kristallinische Al_2O_3 habe ich diese Angaben bestätigen können. So war z. B. nach mehrstündigem Kochen mit konz. KOH oder konz. HCl kein Al in dem Filtrat nachweisbar. Das von MITSCHERLICH angegebene Verfahren führte aber zur Auflösung. Am besten gelang es jedoch durch Schmelzen von $KHSO_4$.

Je nach der Darstellungstemperatur schwanken die gefundenen Werte des spez. Gewichtes zwischen etwa 3.7 und 4.1. Von mir wurde 3.93 gefunden.

Das blaue Aluminat.

Geschichtliches.

Von den beiden Körpern ist meines Wissens das grüne Aluminat vorher nicht beobachtet und beschrieben worden; das blaue ist aber als Lötrohrreaktion und Malerfarbe schon seit mehr als hundert Jahren bekannt. BERZELIUS[4] schreibt: „Blandas 1 d. ren fosforsyrad koboltoxid på det nogaste med $1\,^1/_2$, 2 eller 3 delar ren lerjord, och blandningen sedan upphettas i en betäckt degel till full hvitglödgning, så får man en blå färg, som i skönhet och brukbarhet icke efterger ultramarin. Dess djuphet beror på olika tillsatser af lerjord, som utspäder det färgande saltet. Ett nickelfritt koboltsalt, en jernfri lerjord och streng hetta fordras för att färgen skall utfalla i sin högsta skönhet."

Diese Farbe ist ursprünglich von dem schwedischen Forscher GAHN am Ende des 18. Jahrhunderts entdeckt, nicht aber von ihm, sondern von THÉNARD beschrieben worden, und nach diesem trägt noch heute die Farbe ihren Namen. Meistens versteht man jedoch

---

[1] *Compt. rend.* **144** (1907), 1349.
[2] *J. pr. Chem.* **81** (1860), 108.
[3] *Bull. Soc. chim.* [2] **47** (1887), 300.
[4] *Lärobok i Kemien* **II** (1812), 202.

unter „Thénards Blau" keine chemisch einheitliche Substanz, sondern ein technisches Produkt mit gewissen Zusätzen von hauptsächlich Phosphat, Arsenat oder Arsenit, welche man, um die Schönheit der Farbe zu erhöhen[1], gewöhnlich zusetzt.

Die großen Hoffnungen, die man einst vom technischen Gesichtspunkt aus bei der Entdeckung der Zn-, Mg- und Al-Kobaltfarben auf diese Körper setzte, sind im vorliegenden Falle etwas mehr berechtigt als in den zwei anderen. Freilich hat auch das Kobaltblau gegenwärtig eine ziemlich beschränkte industrielle Bedeutung; aber vor der Entdeckung des künstlichen Ultramarins (1827) war es ein sehr gebrauchtes Surrogat des viel teureren echten Ultramarins. Deshalb wird noch heutzutage die Farbe auch Kobaltultramarin genannt.

Es ist von der Zeit der Entdeckung bis auf den heutigen Tag nicht viel daran gearbeitet worden, die chemische Zusammensetzung des blauen Körpers zu erforschen.

In einer Reihe von Versuchen, um eine Anzahl Verbindungen in wohlausgebildeter Kristallform darzustellen, hat Ebelmen[2] auch einige Aluminate vom Spinelltypus ($Me^{II}O \cdot Al_2O_3$) untersucht. Er erhitzte die gemischten Oxyde sehr hoch und lange mit geschmolzener Borsäure als Flußmittel. Im Falle $1\,CoO + 1\,Al_2O_3$ hat er dabei kleine, dunkelblaue Kristalle von Oktaederform erhalten, und er erwähnt, daß es keinem Zweifel unterliegt, daß die Kristalle dieselbe Zusammensetzung wie die Ausgangsmischung haben, also $CoO \cdot Al_2O_3$. Damit begnügte er sich, und Analysen hat er nicht ausgeführt.

Ein zweiter französischer Forscher — Louyet — hat sich auch mit dem Thénardschen Blau beschäftigt und einige Ergebnisse über die Bildungstemperatur der blauen Substanz je nach verschiedenen Ausgangsmassen veröffentlicht.[3]

Nach der Ebelmenschen Untersuchung wird das Kobaltblau wohl im allgemeinen als ein Kobaltaluminat ($CoO \cdot Al_2O_3$) aufgefaßt. Jedoch hat Stein[4] eine abweichende Ansicht geäußert. Er hat einen Versuch zur Erklärung der Farbe des Ultramarins gemacht und wendet dieselbe Betrachtungsweise auf das Kobaltblau an. Nach dieser Hypothese ist die Farbe als Mischfarbe anzusehen, und

---

[1] *Chem. Ztg.* **35** (1911), 497 und Rep. 168.
[2] *J. pr. Chem.* **43** (1848), 472.
[3] *Instit.* (1849), 206, und *J. B.* (1849), 281.
[4] *J. pr. Chem.* **111** (1871), 428.

die Farbenaddition soll in verschiedenen Farben resultieren, je nachdem die Komponenten „eine körperliche, molekulare oder atomistische Mischung" bilden. Von diesen drei Arten bedeutet die erste eine grobmechanische Mischung, die zweite ein lösungsähnliches Gebilde und die dritte eine chemische Verbindung. Seinen Angaben nach faßt er alle Farbenbildung in jener Weise auf: „Wenn demnach[1] Kobaltoxydul als Aluminat in einem Ultramarin vorkäme, wie von Manchen angenommen wird, so müßte dieser sich durch eine blaugrüne oder grünblaue Farbe auszeichnen." Nun ist aber das Ultramarin rein blau, und da er überdies findet, daß der Sauerstoffgehalt eines analysierten Präparates nicht genau zu der Zusammensetzung $CoO \cdot Al_2O_3$ stimmt, so schließt er ohne weiteres daraus, daß eine solche Verbindung nicht vorkommt, sondern vielmehr eine molekulare Mischung von Co_3O_4, Co_6O_7 und Al_2O_3 vorliegt. In moderner Ausdrucksweise sollte also nach STEIN eine feste Lösung vorliegen. Ich werde im folgenden zeigen, daß dies nicht der Fall ist.

Es wurde mir im Jahre 1912 bekannt, daß S. BURGSTALLER[2] seine Untersuchungen auch auf Thénards Blau erstreckt hatte.[3] Es ist dabei jedoch nicht weiter gekommen als dahin, nach Methoden zu suchen, um das Kobaltblau homogen darzustellen, und er hat auf diesen Zweck viel Arbeit ohne Resultat verwendet. Es geht aus meiner Methode hervor, wie einfach diese Reindarstellung in der Tat ist. Zu bestimmten Schlüssen betreffs der Konstitution des Kobaltblaus war BURGSTALLER also nicht gelangt, glaubte aber, daß feste Lösungen vorlagen.

Allgemeines über die Darstellung.

Ich habe, wie in den vorigen Untersuchungen, die beiden Komponenten miteinander und mit KCl gemischt und erhitzt, teils im Gebläseofen bei etwa 1100° C (B-Reihe), teils im Porzellanofen bei etwa 1300° C (R-Reihe).[4] Dabei wurde natürlich vorher nachgewiesen, daß KCl keine chemische Einwirkung ausübte.

---

[1] Bezieht sich auf eine Beschreibung der Farben der verschiedenen Oxyde des Kobalts.

[2] Vgl. System CoO + ZnO, *Z. anorg. Chem.* **86** (1914), 201ff.

[3] *C.-B.* **2** (1912), 1524.

[4] $R\,10 = 1CoO + 10Al_2O_3$ im Porzellanofen geglüht,
$B\,10 = 1CoO + 10Al_2O_3$ „ Gebläseofen „
$10\,R = 10CoO + 1Al_2O_3$ „ Porzellanofen „
$10\,B = 10CoO + 1Al_2O_3$ „ Gebläseofen „
vgl. *Z. anorg. Chem.* **86** (1914), 208.

Wie schon oben erwähnt, können, je nach Erhitzungsgrad und Zusammensetzung des Ursprungsgemisches, zwei verschiedene Körper entstehen — das Kobaltblau und eine nicht vorher beschriebene grüne Substanz.

Es hat sich gezeigt, daß das Kobaltblau aus irgendwelchen Proportionen der Glühmassen dargestellt werden kann, wenn die Temperatur nicht über ca. 1100° C steigt. Die Bildungstemperatur liegt jedoch viel niedriger, und schon bei Rotglühhitze können die ersten Spuren von Kobaltblau beobachtet werden. Es ist aber vorteilhaft, bei höherer Temperatur zu arbeiten, weil natürlich dabei die Umsetzung vollständiger wird und das Gleichgewicht sich schneller einstellt. Die chemisch reine Substanz wird so dargestellt, daß das Glühprodukt zuerst mit Wasser gewaschen wird, um es von Flußmittel zu befreien, dann mit Chlorwasserstoffsäure, um etwa überschüssiges CoO in Lösung zu bringen. Die blaue Substanz wird nämlich von HCl nicht angegriffen. Es hat sich nun erwiesen, wie ich weiter unten näher ausführen werde, daß im Porzellanofen (etwa 1300° C) aus den zur Glühung bereiteten Massen mit einem CoO-Gehalt > R 1 ($CoO.Al_2O_3$, ca. 42% CoO) das Kobaltblau nicht gebildet wird, sondern statt dessen eine grüne oder, wenn der CoO-Gehalt nicht über ca. 51% steigt, manchmal eine blaugrüne Substanz (nach dem Auskochen mit Wasser und HCl). Denselben blaugrünen Körper habe ich auch öfters nach 1 oder 2 sukzessiven kurzen Erhitzungen im Gebläseofen bekommen, also bei etwa 1100° C, natürlich unter denselben Bedingungen wie oben betreffs der Zusammensetzung der Glühmassen. Werden aber die Glühungen im Gebläseofen so vorgenommen, daß jede etwa 2 Stunden dauert und danach die Masse wiederholt mit neuen KCl-Mengen gut durchgemischt wird, so entsteht immer nach Entfernen von KCl und CoO ein rein blauer Körper, unabhängig von der Zusammensetzung der Masse. Dieselbe Substanz entsteht auch bei ca. 1300° C (im Porzellanofen), wenn der CoO-Gehalt nicht oder nur wenig über R 1 steigt.

Um festzustellen, ob die färbende Substanz der Glühprodukte eine chemische Verbindung oder eine feste Lösung ist, habe ich folgende Massen untersucht: B 10, B 5, B 2, B 1, 2 B, 3 B und 5 B bei 1100° C; R 10, R 5, R 3, R 2 und R 1 bei ca. 1300° C. Von den nur vom Flußmittel befreiten geglühten Massen wurden Mikroskoppräparate[1] angefertigt. Dabei hat es sich gezeigt, daß bei jenen,

[1] Vgl. *Z. anorg. Chem.* **86** (1914), 212.

die in Beziehung auf die Formel $CoO.Al_2O_3$, Al_2O_3 im Überschuß enthalten, eine entsprechende Menge freies Al_2O_3 vorhanden ist. Ganz analog läßt sich in 2 B, 3 B und 5 B ein dem steigenden CoO-Gehalt entsprechender Überschuß von freiem CoO beobachten. Schon hieraus wird es also sehr wahrscheinlich, daß eine chemische Verbindung $CoO.Al_2O_3$ gebildet wird.

Es ist nun unmöglich, die blaue Substanz von einem in den Glühprodukten vorhandenen Überschuß an Al_2O_3 zu trennen. Sie sind nämlich beide in allen in Frage kommenden Lösungsmitteln gänzlich unlöslich. Der überaus kleinen Korngröße und der geringen Verschiedenheit der spez. Gewichte (die überdies zu hoch liegen) wegen können auch keine physikalischen Trennungsmethoden angewendet werden. Dagegen läßt sich immer ein Überschuß von CoO durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure entfernen.

Analytisches.

Das Analysenmaterial ist also aus 5 B, 3 B, 2 B, B 1 und R 1 dargestellt (zu den beiden letzten ist ein sehr kleiner Überschuß von CoO zugesetzt). Nach dem Entfernen von KCl und CoO wird mit $KHSO_4$ dekomponiert und in Wasser gelöst. In der schwach sauren und mit Ammoniumoxalat versetzten Lösung scheidet man Co und Al elektrolytisch nach Classen[1] am besten bei 25—30° C. Nach etwa drei Stunden ist der Prozeß beendigt. Die Analysen fallen immer ein wenig zu hoch aus, weil sich das Metall nicht ganz frei von Kohlenstoff ausscheidet. Wenn also die Lösung vom Co befreit ist, setzt man die Elektrolyse fort, um das Ammoniumoxalat zu zersetzen. Dabei fällt $Al(OH)_3$ aus; man erhitzt gelinde und filtriert das Hydroxyd ab.

Zusammenstellung der Analysen der reinen Substanzen, die dargestellt sind aus:

		Gef.	Ber. f. $CoO.Al_2O_3$
B 1.	0.2225 g gaben: 0.0745 g Co, % CoO =	42.57	42.34
	0.1279 g Al_2O_3, „ Al_2O_3 =	57.48	57.66.
		100.05	
2 B.	0.2241 g gaben: 0.0745 g Co, % CoO =	42.26	
	Das Al_2O_3 wurde nicht bestimmt.		

[1] Classen, Quant. Anal. durch Elektrolyse, S. 210.

3 B. 0.1703 g gaben: 0.0567 g Co, % CoO = 42.33
0.0984 g Al_2O_3, „ Al_2O_3 = 57.80
100.13.

5 B. 0.1938 g gaben: 0.0652 g Co, % CoO = 42.78
0.1111 g Al_2O_3, „ Al_2O_3 = 57.33
100.11.

(Aus 5 B wurde zuerst eine grünblaue Substanz isoliert, die jedoch nach mehrmals wiederholten Mischungen und Glühungen [s. oben] ein rein blaues Produkt lieferte.)

R 1. 0.2311 g gaben: 0.0774 g Co, % CoO = 42.58
0.1333 g Al_2O_3, „ Al_2O_3 = 57.68
100.26.

Aus diesen Analysen erhellt, daß Thenards Blau, Kobaltblau oder Kobaltultramarin, wenn es aus Tonerde und einem Kobaltsalz ohne weitere Zusätze dargestellt wird, aus Kobaltaluminat von der Formel $CoO.Al_2O_3$ besteht.

Was die chemischen Eigenschaften dieser Verbindung anbetrifft, habe ich schon oben erwähnt, daß sie in allen gewöhnlichen Mineralsäuren, Basen und anderen Lösungsmitteln unlöslich ist, von $KHSO_4$ aber leicht dekomponiert wird; ebenso beim Erhitzen mit einer Mischung von 8 Teilen konz. H_2SO_4 und 3 Teilen H_2O in einem geschlossenen Glasrohr auf 210° C.[1]

In physikalischer Hinsicht ist über die Substanz nicht viel zu sagen. Nach „Baumanns Neuer Farbentonkarte, System Prase" stimmt die Farbe genau mit dem dort mit 1127 bezeichneten Farbenton überein. Sie scheint ein sehr gutes Deckungsvermögen zu besitzen. So sind z. B. große Mengen von überschüssigem Al_2O_3 nötig, um nach der Glühung die Farbe nennenswert heller erscheinen zu lassen. Dies gilt für sehr feines Pulver. Nach den oben erwähnten Methoden kann das Aluminat nicht in wohlausgebildeten Kristallen erhalten werden. Die Korngröße ist vielmehr so klein, daß es sogar unmöglich ist, zu entscheiden, ob überhaupt Kristalle vorliegen. Die von mir angewandte Vergrößerung von etwa 2500 läßt die Partikeln nur als kleine blaue Punkte er-

[1] Nach MITSCHERLICH bringt man auf diese Weise stark geglühtes Al_2O_3 in Lösung, *J. B.* (1860), S. 640.

scheinen. Meistens gehen auch bei der Waschung große Mengen durch das Filter, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden. Nach dem EBELMENschen Verfahren mit Borsäure als Flußmittel habe ich aber die von ihm beobachteten, gut ausgebildeten Oktaeder darstellen können. Es ist aber unmöglich, nach dieser Methode eine einheitliche, analysierbare Substanz zu erhalten.

Das spez. Gewicht ist in Benzol bei 18° C bestimmt worden und beträgt 4,37.

Im Anschluß an die oben gefundenen Ergebnisse möchte ich ein hier sehr naheliegendes Problem kurz erwähnen:

Die Zusammensetzung des blauen Saphirs.

Es sind namentlich französische Forscher, die sich mit der Edelsteinsynthese beschäftigt haben. Unter den Händen von EBELMEN, SÉNARMONT, DAUBRÉE, HAUTEFEUILLE, FRIEDEL, BOURGEOIS, FREMY, MOISSAN, MICHAUD, VERNEUIL, ALEXANDRE u. m. a. ist dieses Problem schon teilweise gelöst worden. — Eine der schwierigsten Fragen scheint die Synthese des blauen Saphirs gewesen zu sein. Schon lange wußte man, daß eine Blaufärbung beim Glühen eines Gemisches von Al_2O_3 und Co-Salzen auftrat, und es fehlte auch nicht an Versuchen, in dieser Weise die Synthese durchzuführen. Die Arbeiten von FREMY und FEIL[1] wurden nach dieser Methode ausgeführt.

Da es sich gezeigt hat, daß schon sehr kleine Mengen von CoO eine kräftige Blaufärbung hervorrufen, brauchten also dem Al_2O_3 zur Saphirsynthese nur geringe Quantitäten CoO beigemengt zu werden. Es stellte sich aber bei diesen Versuchen bald heraus, daß keine einheitlichen Kristalle auf diese Weise zu erhalten waren. Eine notwendige Bedingung zur Herstellung von homogenen Produkten nach der genannten Methode wäre natürlich die Bildung fester Lösungen zwischen CoO und Al_2O_3 oder zwischen $CoO.Al_2O_3$ und Al_2O_3. Es ist natürlich a priori nicht sehr wahrscheinlich, daß Mischkristalle von dem rhomboedrischen Al_2O_3 und dem regulären CoO oder $CoO.Al_2O_3$ entstehen werden, und es zeigte sich auch in Übereinstimmung hiermit aus meinen Versuchen (S. 306), daß Schmelzen, die hinsichtlich der Formel $CoO.Al_2O_3$ einen Überschuß an Al_2O_3 enthielten, auch entsprechende Mengen

[1] *Compt. rend.* **85** (1877), 1029.

von freiem ungefärbtem Al_2O_3 nach der Glühung beibehielten. — In völligem Einklang hiermit steht die von PARIS[1] (1908) festgestellte Tatsache, daß eine homogene Färbung von kristallinischem Al_2O_3 in dieser Weise nicht bewirkt werden konnte. Nur in dem Falle, daß das Al_2O_3 in glasiger Form zum Erstarren gebracht wurde, erhielt er kontinuierlich blaugefärbte Stücke. Zur Vermeidung der Kristallisation setzte er vor dem Schmelzen CaO zu.

VERNEUIL[2] zeigte nun, daß, wenn es also auch möglich wäre, nach dieser Methode saphirähnliche Steine zu erhalten, diese dennoch durchaus nicht mit den natürlichen übereinstimmten. Ein Gehalt an Co ist nämlich bei den in der Natur vorkommenden Saphiren niemals nachgewiesen worden. — Erst in jüngster Zeit ist es demselben Forscher gelungen, durch Zusatz von Fe_3O_4 und TiO_2 in kleinen Mengen zu der Al_2O_3-Schmelze vollkommen echte Saphire zu synthetisieren.[3]

Das grüne Aluminat.

In ganz ähnlicher Weise, wie die blaue Substanz aus der B-Reihe und aus R 1 dargestellt worden ist, entsteht aus 2 R, 3 R, 4 R usw. (bei ca. 1300° C) eine grüne, welche ebenfalls durch Auskochen der geglühten Massen mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure isoliert werden kann. Die Mikroskoppräparate aus den nicht gereinigten Glühprodukten mit einem Gehalt an CoO > etwa 51 % zeigen bei sehr starker Vergrößerung einen dem Ursprungsgehalt von CoO entsprechenden Überschuß von freiem kristallinischem CoO. Die Analysen sind nach ganz ähnlichen Methoden wie im vorigen Falle ausgeführt worden.

Zusammenstellung der Analysen der reinen Substanzen, die dargestellt sind aus:

		Gef.	Ber. f. $7CoO.5Al_2O_3$
2 R.	0.2150 g gaben: 0.0861 g Co, % CoO =	50.91	50.67
	0.1062 g Al_2O_3, „ Al_2O_3 =	49.40	49.33
		100.31	100.00.
3 R.	0,2369 g gaben: 0.0949 g Co, % CoO =	50.93	
	Das Al_2O_3 wurde nicht bestimmt.		

[1] *Compt. rend.* **147** (1908), 933.
[2] GROSSMANN und NEUBURGER, Synthetische Edelsteine, S. 40.
[3] GROSSMANN und NEUBURGER, Synthetische Edelsteine, S. 41.

4 R. 0.2084 g gaben: 0.0834 g Co, % CoO = 50.88
0.1028 g Al_2O_3, „ Al_2O_3 = 49.33
100.21.

5 R. 0.2276 g gaben: 0.0907 g Co, % CoO = 50.66
0.1123 g Al_2O_3, „ Al_2O_3 = 49.34
100.00.

Die Mittelwerte dieser Analysen ergeben:

	Ber. f. $7CoO.5Al_2O_3$	Diff.
% CoO = 50.85	50.67	+ 0.18
„ Al_2O_3 = 49.36	49.33	+ 0.03.

Die einzige Formel, mit welcher diese Werte übereinstimmen, ist $7\,CoO.5\,Al_2O_3$.

Es geht also aus den Analysen hervor, daß aus diesen Massen mit so großer Verschiedenheit des CoO-Gehaltes in allen Fällen dieselbe Substanz entsteht. Diese stimmt aber nur mit einer ziemlich komplizierten chemischen Formel überein, und es wäre vielleicht möglich, daß wir es mit einer gesättigten festen Lösung zwischen $CoO.Al_2O_3$ und CoO zu tun hätten. In einem solchen Falle müßte es aber möglich sein, derartige Lösungen kleinerer Konzentrationen herzustellen. Es liegt nahe, zu vermuten, daß die auf S. 305 genannten blaugrünen Substanzen solche repräsentieren. Diese entstanden, wie oben erwähnt, schon im Gebläseofen bei ca. 1100° C unter den damals beschriebenen Bedingungen. Ich habe mehrere von diesen analysiert; die Analysen aber ergaben immer verschiedene Werte, trotz der gleichen Temperatur 1100° C, bei welcher sie dargestellt wurden. Die beiden folgenden Analysen z. B. beziehen sich auf zwei Massen 1 und 2 mit einem Überschuß (in bezug auf $CoO.Al_2O_3$) an CoO, die in ganz ähnlicher Weise behandelt wurden.

1. 0.3263 g gaben: 0.1125 g Co, % CoO = 43.83
0.1845 g Al_2O_3, „ Al_2O_3 = 56.54
100.37.

2. 0.2008 g gaben: 0.0731 g Co, % CoO = 46.28
0.1083 g Al_2O_3, „ Al_2O_3 = 53.93
100.21.

In diesen beiden Glühprodukten konnte man vor der Auswaschung des Flußmittels sehen, daß gewisse Teile grün, andere blau waren. Im Mikroskop ist es, der geringen Partikelgröße wegen, bei der starken Vergrößerung sogar bei Verwendung eines Apochromats

in den analysenreinen Substanzen ganz unmöglich zu entscheiden, ob eine Mischung von grünen und blauen Partikeln vorliegt, oder ob die Substanz ganz homogen ist. Im letzteren Falle würde also eine feste Lösung existieren. Nach mehreren ausgeführten Analysen (S. 306 u. 307) gehen aber die oben genannten Substanzen, auch die CoO-reichsten, nach mehrmaliger Durchmischung und Glühung in die rein blaue Verbindung über, wenn die Erhitzung im Gebläseofen (1100° C) vorgenommen wird.

Sogar die aus der R-Reihe (ca. 1300°) hergestellte rein grüne Substanz liefert nach einer solchen Behandlung rein blaues Aluminat.

	Gef.	Ber.
0.2071 g gaben 0.0693 g Co, % CoO =	42.54	42.34.

Es geht aus diesen Tatsachen hervor, daß, bei 1100° C aus den verschiedensten Massen nur das Aluminat $CoO.Al_2O_3$ gebildet wird und keine festen Lösungen.

Die Versuche, die ich bei ca. 1300° C gemacht habe, um eine homogene Substanz mit einem CoO-Gehalt zwischen $CoO.Al_2O_3$ und $7\,CoO.5\,Al_2O_3$ darzustellen, sind gleichfalls mißlungen. Ich habe z. B. die rein grüne Substanz mit so viel Al_2O_3 (und KCl) erhitzt, daß die totale Zusammensetzung einem CoO-Gehalt zwischen den Formeln $CoO.Al_2O_3$ und $7\,CoO.5\,Al_2O_3$ entsprach, und dabei eine Masse erhalten, die makroskopisch sehr deutlich aus blauen und grünen Teilen besteht. Die Umsetzung ist also nicht vollständig gewesen; blaue und grüne Substanz kommen nebeneinander vor. Die Masse R1 enthielt einen viel zu kleinen Überschuß an CoO, um bei der Glühung $7\,CoO.5\,Al_2O_3$ zu bilden. Das Mikroskoppräparat zeigt, daß in diesem Glühprodukt noch freie Mengen CoO vorhanden sind. Daraus erhellt, daß auch bei ca. 1300° C aller Wahrscheinlichkeit nach keine festen Lösungen gebildet werden. Es wäre überdies sehr eigentümlich, wenn der relativ kleine Temperaturunterschied der beiden Erhitzungsreihen so große Änderungen des Systems mit sich bringen sollte, daß bei ca. 1300° C eine ziemlich CoO-reiche und bei um 200° niedrigerer Temperatur gar keine Lösung existierte.

Das Ergebnis dieser letzten Untersuchung ist also, daß, wenn die Temperatur über 1100° C steigt und der CoO-Gehalt genügend groß ist, ein zuvor nicht bekanntes, grünes Kobaltaluminat $7\,CoO.5\,Al_2O_3$ gebildet wird.

Das grüne Aluminat ist chemischen Agentien gegenüber ebenso beständig wie das blaue. Die Auflösung geschieht ebenfalls in ganz analoger Weise.

Es ist mir auch bei sehr starker Vergrößerung (2500) nicht gelungen, die Kristallform der Substanz zu bestimmen. Die Körner sind allerdings nicht doppelbrechend. Die Farbe des sehr feinen Pulvers wird nach dem beim blauen Aluminat angegebenen Maßstabe durch den in jener Skala mit 1028 bezeichneten Farbenton bestimmt. Das spez. Gewicht beträgt, in Benzol bei $+ 18^0$ C bestimmt, 4.80.

Über verschiedene Typen von Aluminaten.

Wenn von den wasserhaltigen und auf nassem Wege dargestellten Aluminaten, die in diesem Zusammenhang nichts von Interesse darbieten, abgesehen wird, so fällt die Forschungsarbeit zur Klarlegung des Vermögens des Al_2O_3, als saurer Bestandteil Salze zu bilden, hauptsächlich mit den Mineralsynthesen und -analysen zusammen. Um die oft sehr komplizierten Analysenresultate unter eine chemische Formel zu bringen, hat man dem $Al(OH)_3$, wie übrigens manchen anderen in den Mineralien auftretenden Säuren oder Säureresten — vor allem natürlich SiO_2 —, ein Kondensierungsvermögen zuschreiben müssen. Nach dem Austritt einer größeren oder kleineren Anzahl Wassermoleküle entstehen dabei sogenannte Polysäuren. (In dieser Weise kann auch die Bildung der Spinellaluminate erklärt werden.)

Der gewöhnlichste Typus entsteht durch Verbindung eines Mols eines basischen Oxyds mit einem Mol Al_2O_3:

$$2\,Al(OH)_3 - H_6Al_2O_6 - 2\,H_2O - H_2Al_2O_4 +$$
$$+ \text{z. B. } Mg - MgAl_2O_4 = MgO.Al_2O_3 =$$

der gewöhnliche Magnesiaspinell Diese Spinellaluminate kommen häufig in der Natur als Mineralien vor und kristallisieren alle als reguläre Oktaeder. Diesem Typus gehört auch das Kobaltblau — $CoO.Al_2O_3$ — a . In einer nach der Methode mit thermischer Analyse ausgeführten Untersuchung haben Shepherd und Rankin[1] u. a eine Anzahl Verbindungen zwischen CaO und Al_2O_3 sichergestellt. Dabei sind z. B. etwa so komplizierte Typen wie $5CaO.3Al_2O_3$ und $3CaO.5Al_2O_3$ beschrieben worden, die sich in der genannten Weise aus CaO und $Al(OH)_3$ ableiten lassen. Einer noch etwas komplizierteren Formel $7CoO.5Al_2O_3$ sollte das von mir hergestellte, grüne Kobaltaluminat entsprechen, also:

$$10\,Al(OH)_3 - 8\,H_2O - H_{14}Al_{10}O_{22} - Co_7Al_{10}O_{22} = 7CoO.5Al_2O_3.$$

[1] Z. anorg. Ch. **68** (1910), 370.

Upsala, Schweden, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Mai 1915.

Über das Problem des Diamanten.

Von Emil Baur, K. Sichling und E. Schenker.

Mit 4 Figuren im Text.

Die Existenzgebiete von Diamant und Graphit behandelte zuerst Roozeboom.[1] Ausgehend von der Erfahrung, daß Diamant bei hohen Temperaturen[2] in Graphit übergeht, und von der Berthelot-Petitschen Umwandlungswärme von Graphit (G) in Diamant (D) pro Mol: $G = D + 500$ cal bei 17° C, kam Roozeboom zu der Folgerung, daß Diamant nur bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen, unter 1000° C, stabil sein kann. Mit Hilfe der Sätze von Nernst über die Umwandlungspunkte ließ sich aus dem Unterschied der spezifischen Wärmen von Graphit und Diamant berechnen, daß der Tripelpunkt bei etwa 370° C liegt.[3] Nachdem dann von Nernst[4] genaue Daten für die spezifischen Wärmen beider Kohlenstoffarten bei sehr tiefen Temperaturen ermittelt waren und dieselben nach den Formeln von Einstein-Nernst-Lindemann berechnet werden konnten, wiederholte Pollitzer[5] die Berechnung des Tripelpunktes und fand 337° C, mit der älteren Berechnung Weigerts zufällig fast übereinstimmend.

Inzwischen ist der Tripelpunkt aber hinfällig geworden durch die Neubestimmung der Umwandlungswärme von W. A. Roth,[6] wonach gilt pro Mol:

$$D = G + 180 \text{ cal bei } 17^0 \text{ C.}^7$$

Danach ist Diamant gegen Graphit unter deren Dampfdruck überhaupt unbeständig. Berechnet man mit dem neuen Werte die

---

[1] Heterogene Gleichgewichte. 1. Heft. Braunschw. 1901. S. 179—180.

[2] Vogel-Tammann, *Zeitschr. phys. Chem.* **69** (1909), 598.

[3] Weigert, Abeggs Handbuch der anorg. Chem. III, 2, Leipzig 1909, S. 48.

[4] *Ann. d. Physik* (4) **36** (1911) 428 und *Zeitschr. f. Elektrochem.* **17** (1911) 822.

[5] Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem. Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vortr. Bd. **17**, Stuttgart 1912, S. 137.

[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46** (1913), 896.

[7] Ganz neuerdings (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **21** [1915], 1) gibt W. A. Roth den Wert: $D = G + 156$ cal (Genauigkeit 25%). Im Texte ist mit 180 cal weitergerechnet worden.

Affinitätskurve A und die Kurve der Umwandlungswärme U nach den Formeln von NERNST-LINDEMANN, mit den Zahlenwerten der Formeln (106), (107) und (109) bei POLLITZER[1], so erhält man die Kurven A und U der Fig. 1, welche besagen, daß mit wachsender Temperatur die Unbeständigkeit der Diamanten fortgesetzt wächst.

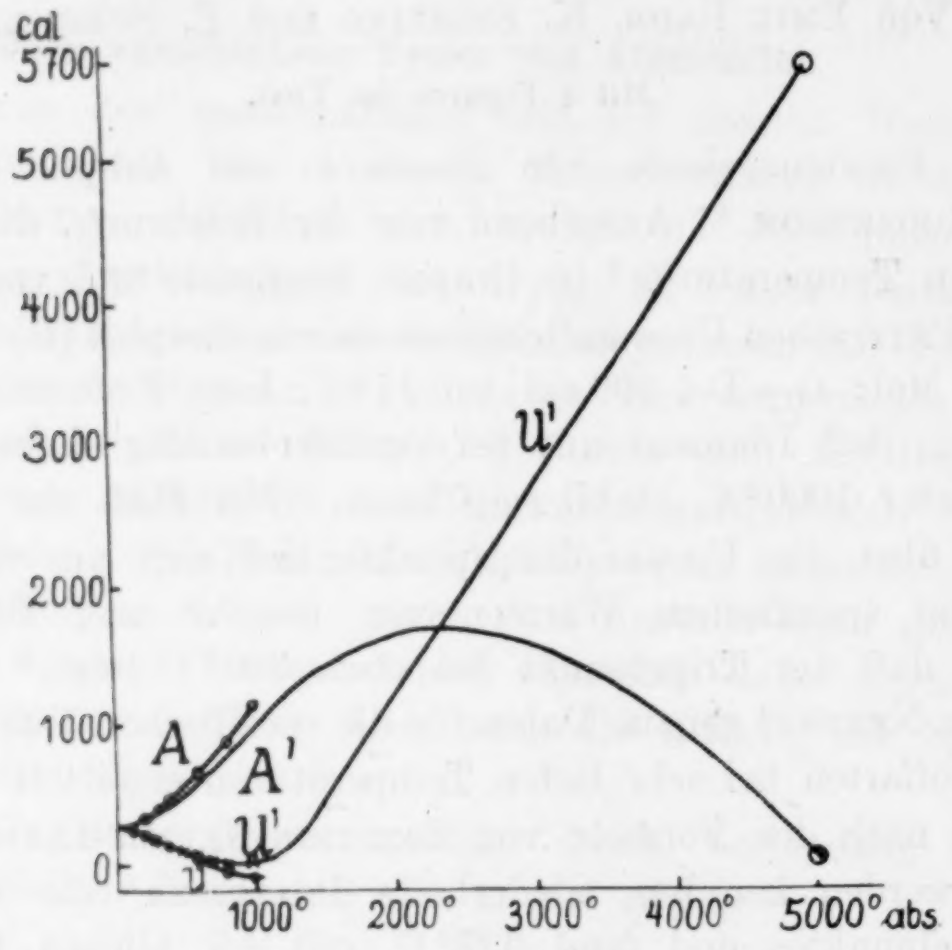


Fig. 1.

Eine Beständigkeit könnte nur unter demjenigen hohen Drucke eintreten, der hinreichen würde, um das Umwandlungsbestreben der Diamanten in Graphit zu überwinden. Um diesen Druck zu berechnen, müßte man den Einfluß der Zusammendrückung der beiden Phasen auf die Reaktionsarbeit A kennen.

Um eine Annäherung zu erhalten, wollen wir annehmen, beide Phasen seien inkompressibel und die Kompressionswärme sei Null. Dann gilt für den Druck, unter dem sich Graphit gerade in Diamant verwandeln kann, die Gleichung $A + PV = 0$, wo $V = 1.92$ ccm die molare Kontraktion bei der Umwandlung von Graphit in Diamant vorstellt (gerechnet mit dem spez. Gew. für $D = 3.5$ und dem spez. Gew. für $G = 2.25$ nach LECHATELIER und WOLODGINE).[2]

---

[1] l. c.

[2] *Compt. rend.* **146** (1908), 49.

Es ergibt sich so z. B.:

T abs.	A cal.	P Atm.
0°	288	6250
1000°	1150	25000

Durch geradlinige Extrapolation erhält man die in Fig. 3 gestrichelte Grenzlinie d_1; links davon wäre Diamant beständig. Bei 2000° abs. wären schon 44000 Atm. nötig, entsprechend einer Erdtiefe von 157 km, wenn für die Erdrinde das spez. Gew. 2.8 zugrunde gelegt wird.

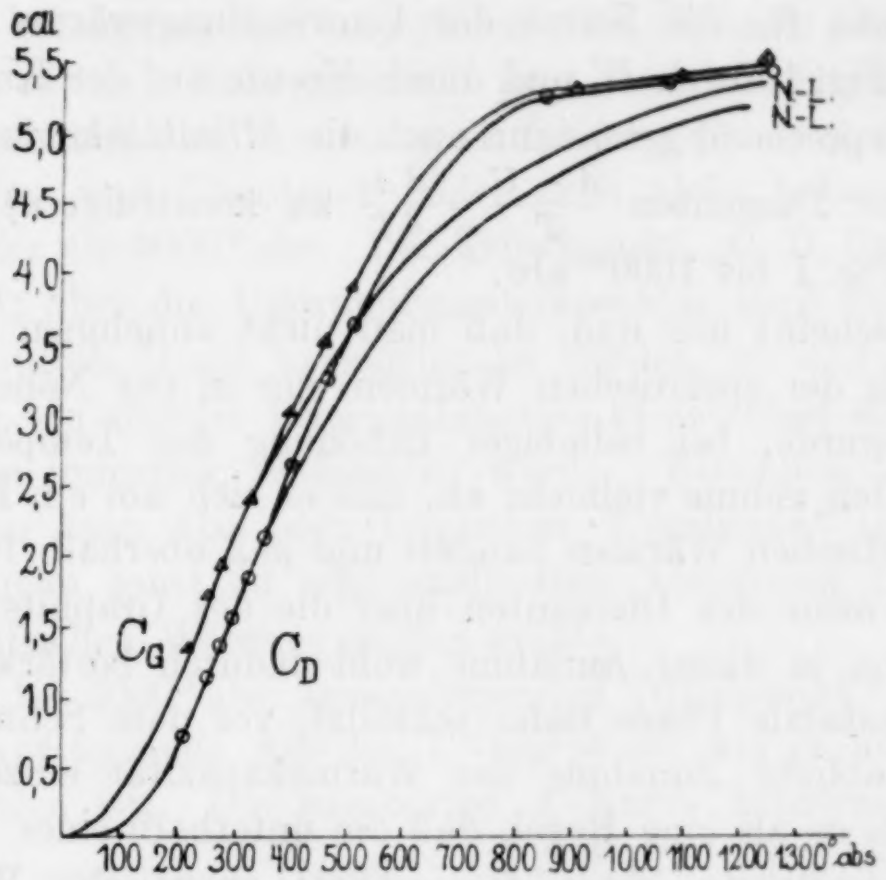


Fig. 2.

Nun aber findet sich, daß die Kurven A und U der Fig. 1 den tatsächlichen Verlauf von etwa 500° abs. aufwärts nicht ganz richtig darstellen. Denn die alten, von H. F. Weber[1] herrührenden Werte der spezifischen Wärmen von Diamant und Graphit stimmen bei höheren Temperaturen mit den nach Nernst-Lindemann zu berechnenden Werten nicht völlig überein. Fig. 2 zeigt Kurven des molaren Wärmeinhaltes von Diamant C_D und Graphit C_G nach den Bestimmungen von H. F. Weber (Kreispunkte und Dreieckpunkte) und nach den Formeln (106)ff. bei Pollitzer.[2] Diese gerechneten Werte (Kurven N—L auf Fig. 2) sind Wärmekapazitäten bei konstantem Volum, die Weberschen dagegen Wärmekapazitäten

[1] *Pogg. Ann.* **154** (1875), 367—423.

[2] l. c.

bei Atmosphärendruck. Für die Differenz $C_G - C_D$ fällt aber der Einfluß dieses Unterschiedes so gut wie völlig fort. Wir erkennen, daß nach WEBERS Messungen bei etwa 900° abs. $C_G - C_D$ sich der Null nähert. H. F. WEBER sagt, man sei wohl berechtigt, „zu behaupten, daß jede wesentliche Differenz der spezifischen Wärmen der Graphit- und Diamantmodifikation des Kohlenstoffs von der Rotglut an aufgehört hat".[1]

Durch Auswägen des Flächenstückes, das von der experimentellen C_G- und der experimentellen C_D-Kurve eingeschlossen wird, erhält man für die Kurve der Umwandlungswärme einen Verlauf, der auf Fig. 1 durch U' und durch Kreuze auf der Kurve dargestellt ist. Entsprechend geht dann auch die Affinitätskurve etwas weniger steil (aus Tangenten $\frac{A-U}{T} = \frac{dA}{dT}$ zu konstruieren), nämlich wie A' auf Fig. 1 bis 1000° abs.

Es scheint mir nun, daß man nicht annehmen kann, daß der Ausgleich der spezifischen Wärmen, der in der Nähe von 900° gefunden wurde, bei beliebiger Erhöhung der Temperatur erhalten bleibt. Ich nehme vielmehr an, daß es sich um ein Durchschneiden der spezifischen Wärmen handelt und daß oberhalb 1000° die spezifische Wärme des Diamanten über die des Graphits hinauswächst. Man kann in dieser Annahme wohl dadurch bestärkt werden, daß die metastabile Phase tiefer schmilzt, vor dem Schmelzpunkt aber eine erhebliche Zunahme der Wärmekapazität einzutreten pflegt. Auch gilt es als eine Regel, daß die unterhalb eines Umwandlungspunktes instabile Phase die größere spezifische Wärme besitzt. Danach müßte man dem Diamanten für die hohen Temperaturen die größere Wärmekapazität zuschreiben.

Wenn man nun aber diese Annahme macht, so muß die U'-Kurve oberhalb 1000° abs. sich aufwärts wenden, und wenn wir das nur weit genug fortsetzen, so müssen wir wegen des Antagonismus der U- und A-Kurven auch zu einer Durchschneidung beider und schließlich zu einem Umwandlungspunkte kommen.

Es existieren einige Angaben über Diamantbildung bei extremen Temperaturen. M. LA ROSA[2] will Zuckerkohle im selbsttönenden Lichtbogen geschmolzen und diamantähnliche Kristalle erhalten haben. Q. MAJORANA[3] hat dergleichen Kristalle beobachtet,

---

[1] l. c. S. 416.

[2] *Ann. d. Phys.* (4) **30** (1909), 369 und **34** (1911), 95.

[3] *Rend. Acad. d. Linc.* **6** (1897), 191.

als er Kohle elektrisch erhitzte und gleichzeitig durch explodierendes Schießpulver hohen Druck erzeugte. W. Crookes[1] vermutet Diamanten in gewissen Rückständen, die sich bei A. Nobles Explosionsversuchen bildeten, wobei Drucke von 8000 Atm. gemessen wurden. Will man diesen Nachrichten Bedeutung nicht absprechen, so müßte es einen Umwandlungspunkt G → D geben, der zwar höher liegen müßte, als 4000° abs., der Temperatur des gewöhnlichen Kohlelichtbogens, in welchem sich nie etwas anderes als Graphit bildet, der aber kaum höher liegen könnte, als 5000° abs., weil sonst die herangezogenen experimentellen Befunde eben nicht mehr möglich wären. Wahrscheinlich liegt der Schmelzpunkt des Graphits, der uns aus den Versuchen O. Lummers[2] mit dem Lichtbogen bei Unter- und Überdruck leider noch nicht bekannter geworden ist, tiefer als 5000° abs. Der Tripelpunkt „G, D, Gas" wäre also metastabil; aber die Umwandlungstemperatur muß die Eigenschaft haben, durch Druck erniedrigt zu werden, so daß bei Explosionsdrucken ein stabiler Umwandlungspunkt zwischen 4000° und 5000° abs. dann immerhin realisierbar würde. Erheblich tiefer als 5000° abs. kann man aber den fraglichen Tripelpunkt nicht annehmen, weil man sonst zu sehr exaltierten Annahmen über den Gang der spezifischen Wärmen greifen müßte.

Mit einem bei 5000° abs. anzunehmenden Tripelpunkt bestimmt sich nun der aufsteigende Ast der U'-Kurve so, wie er auf Fig. 1 gezeichnet worden ist. Die zugehörige A'-Kurve konstruiert man aus Tangenten nach dem Gesetz: $\frac{dA}{dT} = \frac{A-U}{T}$. Die U'-Kurve muß zu dem gedachten Zwecke so gezogen werden, daß der Überschuß der Atomwärme des Diamanten über die des Graphits von etwa 1500° abs. aufwärts durchschnittlich 1.5 cal ausmachen würde. Man wird das nicht für geradezu unmöglich halten, nachdem zwischen 200° und 500° abs. die Differenz durchschnittlich doch auch -0.5 cal beträgt. Eine geringere Steilheit der U'-Kurve würde den Umwandlungspunkt so weit hinauftreiben, daß er dem experimentellen Gesichtsfeld hoffnungslos entrückt wäre. Eine größere Steilheit der U'-Kurve andererseits wird physikalisch unmöglich.

Gibt es nun bei extrem hohen Temperaturen, z. B. 5000° abs., einen Tripelpunkt, so schließt sich an diesen eine Umwandlungs-

---

[1] *Proc. Roy. Soc.* **76** A (1905), 458.

[2] Verflüssigung des Kohlenstoffs. Braunschweig 1914.

druckkurve, die nach dem Gesetz $\frac{dT}{dP} = \frac{V \cdot T}{Q}$ aus Tangenten konstruiert werden kann, rückläufig ist und wegen des eigentümlichen Verlaufes der U-Kurve ein Maximum haben muß. Diese Kurve ist auf Fig. 3 gezeichnet.

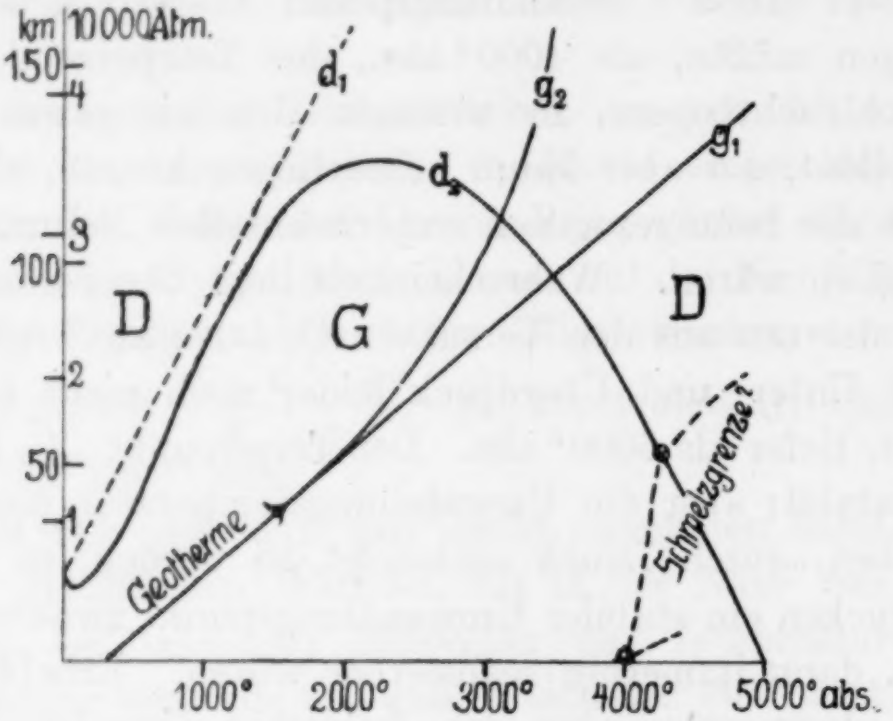


Fig. 3.

V ist die Kontraktion bei der Bildung von Diamant, die abgerundet 2 ccm pro Mol beträgt, Q ist die bei der Umwandlung unter Leistung äußerer Arbeit absorbierte Umwandlungswärme. Die äußere Arbeit ist PV, wo P der Druck in Atmosphären während der Umwandlung und $V = 0.0021$ die obige Kontraktion ist. Die Arbeit PV muß von der Umwandlungswärme U abgezogen werden, um Q zu erhalten: $U - PV = Q$. Man entnimmt U der U'-Kurve auf Fig. 1 und legt zunächst bei $T = 5000^0$ abs. und dem Nullwert der Ordinate eine Tangente an; dann ein passendes Stück weiter aufwärts eine zweite unter Abzug von PV für den betreffenden Kurvenpunkt usf. Da U beständig abnimmt, und PV beständig zunimmt, so kommt man schließlich zu einer horizontalen Tangente und bei noch weiter abnehmenden Temperaturen zu einer Zeichenumkehr der P, T-Kurve. Die Kurve d_2 auf Fig. 3 stellt diesen Verlauf dar. Das Maximum findet sich bei 2300^0 abs. und 35000 Atm. Bei ganz niederen Temperaturen kommt noch ein geringfügiges Minimum zustande, da hier U wieder über PV hinauswächst.

Der Ursprung der Kurve am absoluten Nullpunkt läßt sich aus der Gleichung $\frac{dT}{dP} = \frac{VT}{Q}$ nicht entnehmen, da mit T auch Q

Null wird. Dies ergibt sich aus der Bedingung, daß für den Koexistenzpunkt die Affinität A gleich Null sein soll und diese beim absoluten Nullpunkt der Wärmetönung gleich sein muß. Weiter oben ist der Ursprung der P-T-Kurve unter Annahme der Inkompressibilität zu 6250 Atm. berechnet worden. Mangels genauerer Indikationen sind wir auf diesen Punkt angewiesen; wir müssen ihn als Ursprung unserer P-T-Kurve betrachten; um so mehr, als diese ganze Kurve unter Annahme von Inkompressibilität, also Konstanz von V, konstruiert wurde. Wenn auch der bekannte Unterschied der Kompressibilität von Diamant und Graphit bei niederen Drucken (8×10^{-7} Vol./Atm.) so geringfügig ist, daß er auf V auch bei den höchsten noch in Betracht kommenden Drucken (4×10^4 Atm.) noch nichts Erhebliches ausmacht, so könnte doch die gleichzeitig entwickelte Kompressionswärme auf Q wesentlich einwirken und zwar in dem Sinne, daß der Gipfel der P-T-Kurve herabgedrückt wird, die ganze Kurve also einen flacheren Verlauf nimmt.

Die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten (etwa 7 millionstel linear bei gewöhnlicher Temperatur) vergrößert bei sehr hohen Temperaturen den Wert von V ein wenig. Ich habe daher die P-T-Kurve mit einem nach oben abgerundeten Wert berechnet, nämlich $V = 2$ ccm, an Stelle des für niedere Temperaturen richtigeren Wertes von $V = 1.92$ ccm, der sich auf Lechateliers Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Graphits stützt.

Die Kurve d_2 der Fig. 3 gibt uns nun die Umrandung an, die das Existenzfeld des Diamanten bestenfalls haben kann, soweit es die heutigen Kenntnisse seiner Eigenschaften und derjenigen des Graphits zu entwerfen gestatten. Schlimmstenfalls aber kommt dem Diamanten Beständigkeit links von der gestrichelten Geraden d_1 zu. Die Möglichkeiten sind also nun zwischen gewisse äußere Grenzen d_2 und d_1 eingegabelt.

Es gibt eine ganze Schar von Angaben[1] über Hochofendiamanten, über Diamanten in speziellen Silikatschmelzen (R. v. Hasslinger u. a.) und in Metallschmelzen (Moissan u. a.). Alle diese Nachrichten sind starken Zweifeln ausgesetzt. Sicher ist nur, daß die Versuchsumstände weit außerhalb der soeben von mir gezogenen Existenzgrenzen liegen. Diamant könnte also in allen diesen Versuchen nur als metastabile Phase aufgetreten sein. Beruft man sich aber auf die Stufenregel und will man Diamant als Zwischen-

[1] Vgl. die Zusammenstellung bei Doelter, Handb. der Mineralchem. Bd. 1, 48ff. Dresden 1912.

station der Graphitbildung zulassen, so ist nicht einzusehen, warum dieselbe nicht häufig, ja regelmäßig beobachtet wird, wenn irgend Kohlenstoff kristallisiert. Namentlich dürfte man dann erwarten, daß im Mineralreiche Pseudomorphosen von Graphit nach Diamant angetroffen würden. Da dies nicht der Fall ist, muß man umgekehrt schließen, daß, wo immer Graphit oder Diamant entsteht, die eine wie die andere Phase unmittelbar stabil auftritt.

Hält man daran fest, so fällt ein bestimmtes Licht auf die geologischen Bildungsbedingungen des Diamanten. Als Muttergestein der südafrikanischen Diamanten kennen wir einen Peridotit. Wir wissen, daß Diamant in diesem Magma schwimmend kristallisierte; wir finden mikroskopische Diamanten in Olivin eingewachsen.[1] Olivin schmilzt bei 1890° C = 2163° abs.; im Kalk-Magnesia-Kieselsäure-Magma liegt sein tiefster Schmelzpunkt bei 1387° C = 1660° abs.[2] Hiermit sind untere Grenzen für die Temperaturen gegeben, bei denen Diamant aus dem Peridotit-Magma kristallisierte. Für 1600° abs. finden wir mit Hilfe der geothermischen Tiefenstufe (1° Zunahme auf 30 m) eine Erdtiefe von 40 km. Hier herrscht bei einem durchschnittlichen spezifischen Gewicht der Lithosphäre von 2.8 ein Druck von 11000 Atm. Es entsprechen 40 km Erdtiefe gerade der Zone, wo, nach den Eigenschaften der Seismogramme zu schließen, die starre Erdkruste aufhört und der schmelzflüssige, bis auf 1500 km, dem Beginn des starren metallischen Erdkernes (der „Nife"), hinabreichende Tiefengürtel beginnt, auf dem jene erstarrten Schollen, wie Eis auf Wasser, schwimmen.

Ein Blick auf Fig. 3 zeigt, daß man bei 40—60 km Erdtiefe und den zugehörigen Temperaturen noch weit vom Existenzfelde des Diamanten entfernt ist. Die diamantführenden Gesteine müssen also aus bedeutend größerer Tiefe emporgestiegen sein. Eine Schätzung derselben kann durch Eintragen der Geotherme in Fig. 3 gewonnen werden. Dies ist mit einer Unsicherheit verbunden, insofern, als man nicht weiß, ob die Geotherme, deren gezeichneter Gang bis zum Beginn der geschmolzenen Zone (etwa 1500° abs.) seismologisch bestätigt wird, von da an geradlinig zu extrapolieren ist, wie g_1 auf Fig. 3, oder krummlinig, wie g_2. Man neigt mehr der letzteren Ansicht zu; Lord Kelvin rechnet mit einer

[1] Percy Wagner, Die diamantführenden Gesteine Südafrikas. Berlin 1910.

[2] N. L. Bowen, Das ternäre System Diopsid-Forsterit-Siliciumdioxyd. *Z. anorg. Chem.* **90** (1914), 11.

zentralen Erdtemperatur von etwa 3300° abs., eine Schätzung, der sich WIECHERT[1] anschließt.

Bei geradliniger Geotherme, wie g_1, erreicht man das Diamantfeld links von d_1 gar nicht, bei gekrümmter Geotherme g_2 erst in solchen Tiefen, aus denen wohl kaum anzunehmen ist, daß Magmen bis an die Oberfläche dringen können. Wenn es also eine Grenzkurve wie d_2 für den Diamanten nicht gäbe, so würden wir diesen Edelstein wahrscheinlich gar nicht kennen. Dies ist für mich der eigentliche Grund für die Annahme einer Umwandlungsdruckkurve mit einem Verlauf ähnlich wie d_2.

Wird dies zugegeben, so erzählen uns die diamantführenden Gesteine von Erdtiefen von rund 100 km und Temperaturen von über 3000° abs.

Man könnte einwenden, daß bei solchen Temperaturen Kohlenstoff neben Silikaten nicht beständig sei wegen Karbidbildung, entsprechend einer Gleichung wie der folgenden:

$$(MgO)_2SiO_2 + 3C = 2CO + SiC + 2MgO.$$

Für reine Kieselsäure wäre dies vielleicht richtig. Mit der allerdings nur sehr unvollkommen bekannten Dissoziationstemperatur von 2000° abs. bei Atmosphärendruck[2] und einer gleichfalls nur wenig genauen Reaktionswärme von -134000 cal. für den Umsatz:

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO - 134000 \text{ cal}$$

(mit den Bildungswärmen: SiO_2 fest : $+196000$ cal; C-amorph = Null; SiC = $+2000$ cal[3]; 2CO konst. Vol. = $+60000$ cal) berechnet sich ein Dissoziationsdruck von 40000 Atm. bei 3000° abs. Für die Karbidbildung aus Magnesiasilikat ist aber die Wärmetönung geringer und die Zersetzungstemperatur bei Atmosphärendruck höher, so daß der entsprechende Dissoziationsdruck bei 3000° abs. um mindestens eine, leicht aber auch um zwei Zehnerpotenzen geringer ausfallen muß. Dazu kommen dann noch die Abweichungen vom Gasgesetz, die ebenfalls im druckverkleinernden Sinne liegen. Man kann also mit Sicherheit sagen, daß die Karbidbildung, speziell aus Magnesiasilikat, unter den fraglichen Verhältnissen durchaus hintangehalten wird. Übrigens erkennt man hier wieder eine neue

[1] Vortrag über Erdbebenbewegungen auf der Generalversammlung d. internat. seismolog. Assoziation im Haag, 21.—25. Sept. 1907.

[2] TUCKER und LAMPEN, *Journ. Am. Chem.* **28** (1906), 853—858.

[3] MIXTER, *Sill. Amer. Journ. Sc.* (4) **24** (1907), 130—140.

Möglichkeit für die Eruptionsfähigkeit des Magmas bei plötzlicher Druckentlastung. Vielleicht hängt die Entstehung der südafrikanischen „pipes“ gerade mit der Diamantenführung der betreffenden eruptiven Gesteine zusammen.

Nun hat man noch mit der Schwierigkeit zu tun, daß der in solcher Tiefe gebildete Diamant beim Emporsteigen des Magmas, wobei die Zustände entlang g_1 oder g_2 durchschritten werden, notwendig metastabil wird. Hier kann man nur darauf hinweisen, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung des fertigen Diamanten in Graphit auch bei den höchsten Temperaturen eine notorisch sehr langsame ist und daß wir diesem Umstande seine Erhaltung während der Erstarrung seines Muttergesteines verdanken müssen. Die soeben gemachte Bemerkung über die Eruptionsfähigkeit kohlenstoffhaltigen Magmas leitet auch zu der Vermutung, daß die Heraufbeförderung desselben mit Plötzlichkeit vor sich gegangen ist.

Die vorstehenden Darlegungen sind ein Versuch, das tatsächliche mineralische Vorkommen der Diamanten und das thermische Verhalten der beiden Kohlenstoffphasen, insbesondere die von W. A. Roth angegebene Umwandlungswärme, miteinander in Einklang zu bringen. So wie die Dinge jetzt liegen, sind die Aussichten auf eine experimentelle Zugänglichkeit des Diamanten äußerst prekäre, wenn sie auch noch nicht völlig geschwunden sind.

Wir haben nun zur Prüfung vorhandener Angaben und zur Klärung der vorgetragenen und anderer Ansichten eine Anzahl von Versuchen zur Darstellung von Diamant unternommen, über die wir nur summarisch berichten wollen, da sie sämtlich negativ verlaufen sind. Indessen hoffen wir, unsere Versuche später, nach Beschaffung einer geeigneten Presse, fortsetzen zu können.

Versuche bei gewöhnlichem Druck

von K. Sichling (1911).

Es schien allein angezeigt, Silikatschmelzen zu untersuchen, und unter diesen konnten nur die Magnesiasilikate Aufmerksamkeit verdienen, teils wegen des südafrikanischen Kimberlits, teils weil mehrere experimentelle Andeutungen vorliegen, die für diese Schmelzen sprechen.[1] Die erforderlichen Silikate stellten wir nach dem Thermitverfahren her durch Abbrennen von Silicium und

[1] W. Luzi, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **25** (1892), 2470. — J. Friedländer, Verh. d. Ver. z. Beförderung d. Gewerbefleißes, Berlin 1898. — R. v. Hasstinger, *Wien. Monatshefte* **23** (1902), 817.

Magnesium (auch Calcium) mit Eisenoxyduloxyd, z. B. in folgendem Verhältnis: 4000 g Fe_3O_4, 520 g Si, 1120 g Mg. Es treten starke Mg-Verluste durch Verdampfen ein; man kann denselben dadurch steuern, daß man zunächst nur einen Teil der Masse abbrennt und in die Schmelze das übrige nach und nach in Form faustgroßer Pakete aus leichtem Papier einwirft. Wenn viel Magnesium verdampft, werden die Silikate stark FeO-haltig. In bezug auf MgO haben die Schmelzen eine Zusammensetzung zwischen Olivin (Mg_2SiO_4) und Enstatit ($MgSiO_3$).

Wir haben nun zunächst versucht, wie sich solche Silikate gegen Kohle bei den sehr hohen Temperaturen verhalten, die der Thermitbrand selbst hervorbringt. Das gepulverte Silikat wurde mit Zuckerkohle vermischt, eine Blechdose damit gefüllt, diese in Thermit vergraben und dann abgebrannt. Die Blechdose nebst Inhalt schmilzt, gleichzeitig brechen aber auch Stichflammen von Kohlenoxyd aus der weißglühenden Schmelze hervor und der Eisenregulus wird siliciumhaltig. Auf diese Weise bekommt man also zu hohe Temperaturen; es tritt eine Reaktion ein, die auch vom Betrieb der Bessemerbirne her bekannt ist, wenn die Charge zu heiß geht: die Rücksilizierung, etwa nach der Gleichung:

$$2(MgOSiO_2) + 2C = (MgO)_2SiO_2 + 2CO + Si.$$

Ähnlich verläuft auch der Schmelzvorgang, wenn der Thermit unter Zuschlag von Silicium- oder Calciumkarbid abgebrannt wird.

Wir mußten deshalb dafür sorgen, daß der Kohlenstoff bei niedrigerer Temperatur in der Schmelze entsteht. Wir mischten eisenoxydulhaltiges Magnesiasilikat mit Calciumkarbid im Überschuß und erhitzten die Masse in einem Tiegel elektrisch durch den Widerstand eines axial angebrachten Kohlestabes. Hier hat man in der Masse von außen nach innen verschiedene Temperaturen. In der Nähe des Kohlestabes bekommt man wieder CO-Entwicklung, in der mittleren Schicht der Schmelze aber bleibt der Kohlenstoff erhalten, der durch die Umsetzung

$$FeO + CaC_2 = Fe + CaO + 2C$$

entstanden ist. Wir haben aber stets nur Graphit erhalten.

Nun gingen wir schrittweise zu niedrigeren Temperaturen über, in der Meinung, daß diese dem metastabilen Auftreten von Diamant vielleicht günstiger sein könnten. Gemische von FeO-haltigen Magnesiasilikaten mit Karbiden wurden in einem großen Kryptol-

ofen auf 1400—1500° erhitzt und teils abgeschreckt, teils langsam erkalten gelassen. Auch hierbei entstand stets nichts anderes als Graphit. Sodann machten wir Zuschläge von Flußspat und Chlorcalcium, um die Schmelzbarkeit herabzusetzen und erhitzten nur auf 1100—1200°. Gibt ebenfalls Graphit.

Schließlich gingen wir zu Natriumboratschmelzen über, trugen in diese Carborund oder Calciumkarbid ein und leiteten bei 950° Kohlenoxyd ein, um die Umsetzungen:

$$CaC_2 + CO = CaO + 3C$$
$$\text{bzw.} \quad SiC + 2CO = SiO_2 + 3C$$

zu bewirken. Diese treten auch ein, und man bekommt braune bis schwarze Gläser mit zum Teil fein verteiltem, wohl amorphen Kohlenstoff. Noch ausgeprägter werden diese Dispersionen und geben Veranlassung zur Bildung glänzend schwarz gefärbter Boratgläser, wenn Gemische von Natrium- und Lithium-Metaborat mit den beiden Karbiden längere Zeit bei 850—650° mit Kohlenoxyd behandelt werden.

Wir haben somit das ganze Temperaturgebiet mit negativem Erfolge abgetastet. Offenbar ist bei gewöhnlichem Druck an Diamantbildung aus Silikat- (und Borat-) Schmelze nicht zu denken.

Versuche unter hohem Druck
von E. Schenker (1914).

Durch das dankenswerte Entgegenkommen von Herrn Prof. F. Schüle, Direktor der Eidgen. Materialprüfungsanstalt, wurden wir in den Stand gesetzt, uns einer hydraulischen Presse zu bedienen, mit der Drucke bis 20 Tonnen hergestellt werden konnten. Der Druck konnte am Stande einer Quecksilbersäule abgelesen werden, die einem mit dem vertikalen Druckzylinder in Verbindung stehenden Differentialkolben das Gleichgewicht hielt. Die Aufgabe bestand nun darin, einen Druck von maximal 10000 kg/qcm herzustellen und gleichzeitig die gepreßte Beschickung auf Temperaturen zu erhitzen, die bis an die Zersetzungstemperatur des Carborunds (über 2000° C) heranreicht. Es gelang dies durch innere Widerstandserhitzung mit 6 mm dicken, harten Kohlenstäben.

Der hierzu verwandte Apparat, der in Fig. 4 abgebildet ist, läßt sich kurz charakterisieren als einen dem Drucke angemessenen Zylinder mit einseitiger Bohrung, in den die Reaktionsmasse durch einen hineingetriebenen Stempel gepreßt und gleichzeitig von innen

heraus durch JOULEsche Wärme auf die gewünschte Temperatur gebracht wird.

Im einzelnen setzt sich der Apparat zusammen aus einem Stahlzylinder *A* von 100 mm äußerem Durchmesser und 26 mm innerer Bohrung. Dieselbe wird durch ein mit Glimmer elektrisch

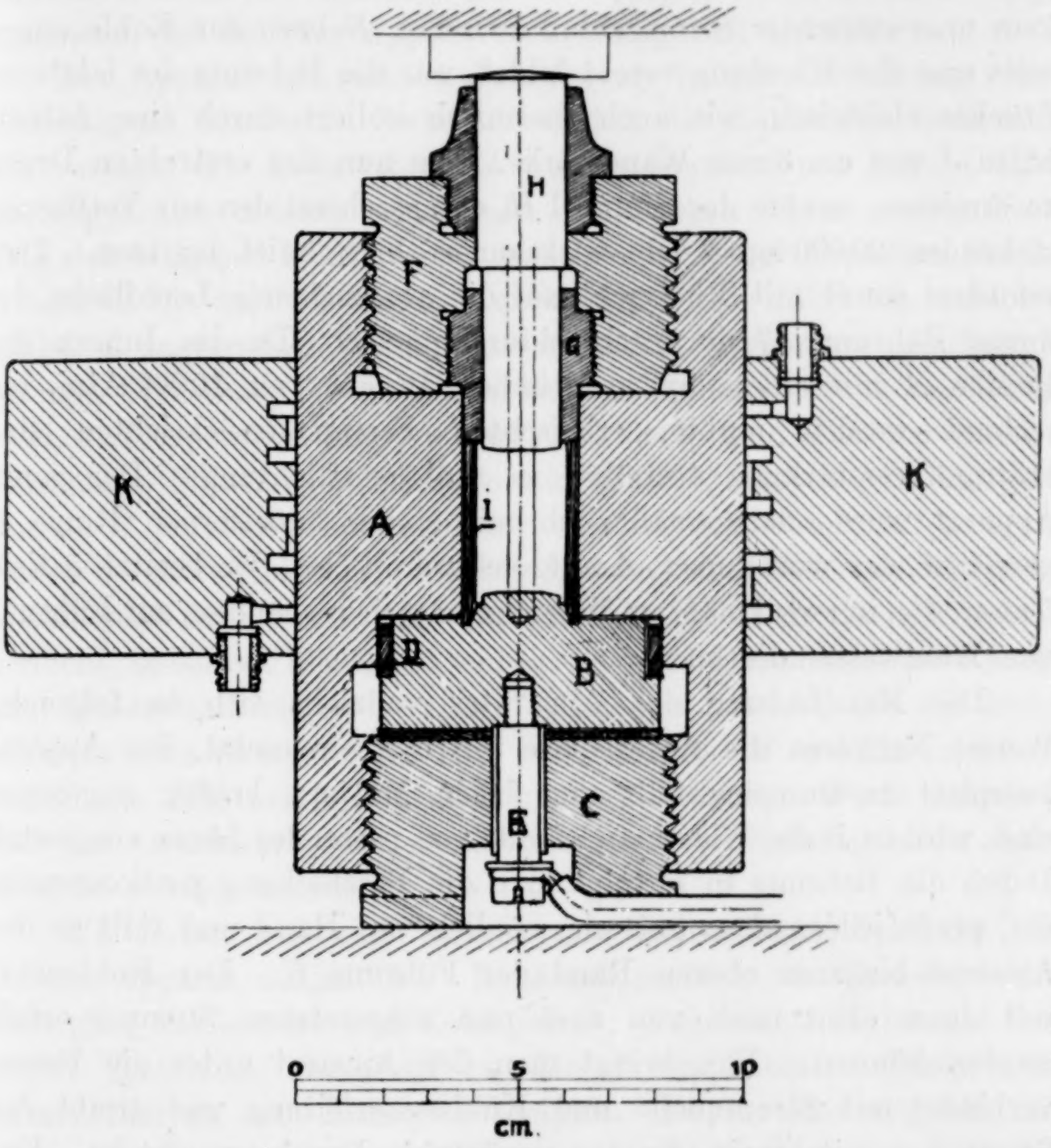


Fig. 4.

isoliertes zylindrisches Stück *B* verschlossen, welches seinerseits durch eine Mutter *C* an *A* gepreßt und durch den isoliert aufgeschrumpften Ring *D* zentriert wird. Mit der äußeren Stromquelle steht *B* in Verbindung durch den Messingbolzen *E*, der, in einem Micanidrohr durch *C* geführt, unten in eine Klemme mündet. Oben ist die Bohrung durch die Mutter *F* bzw. den Stempel *H* und dessen in *F* eingeschraubte Führungshülse *G* verschlossen. Als Material

für diesen Stempel *H* kam gehärteter Chromnickelstahl zur Verwendung. Die Bohrung in demselben dient zur Aufnahme der Widerstandskohle, welch letztere mit ihrem anderen Ende im isolierten Stücke *B* eingesetzt wird. Beim Heizen wird somit der Apparat an den einen, die oben erwähnte Klemme an den anderen Pol unserer Wechselstromquelle angeschlossen. Damit sich aber kein unerwünschter Stromschluß zwischen *B* bzw. der Kohle einerseits und der Wandung von *A* bildet, war die Bohrung des letzteren Stückes elektrisch, wie auch thermisch isoliert durch eine Asbesthülse *J* von ca. 3 mm Wandstärke. Um nun den erstrebten Druck zu erreichen, mußte der Stempel *H*, entsprechend den zur Verfügung stehenden 20000 kg, 2 qcm wirksamen Querschnitt besitzen. Dies erfordert somit mit Rücksicht auf die abzuziehende Lochfläche der 6 mm Bohrung 17 mm Stempeldurchmesser. Da im Innern der Bombe *A* mit einem hydrostatischen Drucke von 10000 Atm. gerechnet werden mußte, erheischten Festigkeitsrücksichten eine kräftige Verstärkung derselben in radialer Richtung. Der ganze Apparat wurde demgemäß noch mit einem flußeisernen Ringe *K* versehen, der warm über *A* aufgeschrumpft ist. Er besitzt 5 tiefe Nuten, die, in zweckmäßiger Weise unter sich verbunden, zur Führung von Kühlwasser dienen.

Die Handhabung des Apparates vollzieht sich in folgender Weise: Nachdem die Asbesthülse *J* frisch eingesetzt, der Apparat komplett zusammengestellt und beide Muttern kräftig angezogen sind, wird in *B* die Widerstandskohle von passender Länge eingesetzt. Durch die Bohrung in *F* trägt man die Beschickung portionenweise ein, preßt jedesmal so gut wie möglich von Hand und füllt so den Apparat bis zum oberen Rand der Führung *G*. Der Kohlenstab soll dann eben noch von dem nun eingesetzten Stempel erfaßt werden können. Nun bringt man den Apparat unter die Presse, verbindet mit Stromquelle und Kühlwasserleitung und treibt den Stempel soweit hinein, bis der gewünschte Druck erreicht ist. Erst jetzt setzt man die Heizung in Tätigkeit, langsam zur gewünschten Stromstärke emporsteigend. Bei den leicht schmelzenden Gemischen tritt dabei nochmals Kontraktion ein, und *H* muß weiter nachgepreßt werden, um den Druck aufrecht zu erhalten. Die Kühlung wird dabei so gehandhabt, daß der Ring *K* nicht über 50—60° C warm wird. Je nach der Größe des Druckes kann der Versuch 10—60 Minuten andauern, länger konnte ersterer nicht aufrecht erhalten werden, indem die Undichtheiten des Pressekolbens ein

zeitweises Entlasten der Presse nötig machten. Dabei hat man sich immer so einzurichten, daß der Druck für die Beendigung des Versuches noch ca. 5 Minuten aufrecht erhalten werden kann. In der letzten Versuchsphase stellt man nämlich vorerst die Kühlung, die vorher mit relativ wenig Wasser auskam, auf maximale Wirkung ein, unterbricht die Heizung und läßt hingegen den Druck solange andauern, bis sich der Apparat vollständig kalt anfühlt.

Der Apparat hat sich im Prinzip, wie in der Ausführung recht befriedigend bewährt. Insbesondere hat die elektrische Isolierung nie versagt, die Asbesthülsen *J* wurden jeweilen nur beim Öffnen des Apparates defekt. Auch alle Dichtungen waren einwandfrei. Daß sich hingegen beim Pressen zwischen die satt eingepaßten Stücke *G* und *H* hie und da Material einklemmte und dabei die weichere Hülse *G* angefressen wurde, war nicht zu vermeiden. Auch eine geringe Stauchung des Stempels bei den hohen Drucken und ebensolcher Temperatur war zu erwarten, doch fand dieselbe nur an dem aus *G* hinausragenden Teile von *H* statt. Durch Abschmirgeln konnte *H* jeweilen wieder egalisiert werden, und war so für mehrere Versuche gebrauchsfähig. Endlich hat auch die Widerstandsheizung anstandslos funktioniert, die Zersetzungstemperatur des SiC wurde erreicht, dabei hat die Kohle von ca. 28 qmm Querschnitt 5—6 Amp. pro Quadratmillimeter ertragen. Hingegen hat sich für die tiefer schmelzenden Gemische der Hub des Stempels als zu klein erwiesen, indem die Kontraktion beim Schmelzen derartige Werte annahm, daß der maximale Druck nach vollzogener Schmelzung nicht mehr erreicht werden konnte.

Wir haben nun eine Anzahl verschiedenartiger Versuche mit diesem Apparat ausgeführt. Zunächst preßten wir Gemische von amorpher Kieselsäure und Kohlepulver; es entstand Carborund und durch Zersetzung desselben an den Orten höchster Temperatur unmittelbar an dem Kohlestab Graphit. Es war also möglich, mit unserer Apparatur sowohl die Bildungs- wie die Zersetzungstemperatur des Carborunds zu erreichen. Da hier bei den höchsten erreichten Drucken, die etwa bis 8000 kg/qcm gingen, Diamant nicht entstand, so konnte ein günstigeres Ergebnis nur noch durch die Wirkung eines geeigneten Lösungsmittels, eventuell in Verbindung mit niedrigerer Reaktionstemperatur erhofft werden.

Das Prinzip dieser Versuche bestand darin, den Kohlenstoff innerhalb einer passenden Schmelze durch eine in ihrem Schoße stattfindende Reaktion entstehen zu lassen. Zu diesem Behufe

machten wir Gebrauch von der Wirkung von Eisenoxydul auf Calcium- und Siliciumkarbid. Als Lösungsmittel dienten die von K. SICHLING hergestellten, bei etwa 1500° schmelzenden Magnesiasilikate, sodann leichter schmelzende Gemische von Lithium- und Natriummetaborat und Calciumfluorid und -chlorid. Endlich ist auch mit einem Gemisch von $3FeO + CaC_2 + SiC$ gearbeitet worden, das sich in $3Fe + CaSiO_3 + 3C$ umsetzt. Ob der Versuch gelungen ist, ergeben die Anzeichen eingetretener Schmelzung und die Gegenwart kleiner Kugeln und Flitter von Eisen neben dem abgeschiedenen Kohlenstoff. In welcher Form dieser auftrat, insbesondere, ob in der Schmelze oder auch in den Eisenkügelchen Diamantkristalle anwesend wären, wurde durch mikroskopische Untersuchung, wie in den Versuchen von K. SICHLING, zu ermitteln gesucht. Wir konnten indessen in keinem Falle Kristalle mit den Eigenschaften der Diamanten nachweisen.

Zürich, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Eidg. techn. Hochschule, Mai 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Mai 1915.

Die Löslichkeit des Wasserstoffs in den festen Legierungen des Palladiums mit Gold, Silber und Platin.

Nach Versuchen von E. Jurisch und A. Metz†

von A. Sieverts.

Mit 13 Figuren im Text.

Vorbemerkung.

Die Versuche über das Absorptionsvermögen der Gold-Palladiumlegierungen für Wasserstoff hat Herr E. Jurisch im Winterhalbjahr 1911/12 ausgeführt und in seiner Dissertation veröffentlicht.[1] Die Untersuchung der Silber- und Platinlegierungen des Palladiums hatte Herr Alfred Metz im Sommer 1913 übernommen und im Frühjahr 1914 abgeschlossen.[2] Er war mit einer Studie über das Verhalten des metallischen Molybdäns gegen Gase beschäftigt, als der Krieg ausbrach. Am 21. August 1914 ist Herr Metz in einem Nachtgefecht bei Dinant für das Vaterland gefallen. Die von ihm für seine Dissertation bestimmten Aufzeichnungen liegen dem 2. und 3. Teil dieser Abhandlung zugrunde. Sie waren so übersichtlich geordnet, daß sie ohne Mühe benutzt werden konnten, nur die Berechnung der Messungen mußte nachgeprüft und ergänzt werden.

Einleitung.

Die bisherigen Untersuchungen über die Löslichkeit von Gasen in Legierungen beziehen sich fast ausschließlich auf den flüssigen Zustand der Legierungen.[3] Soviel uns bekannt ist, liegt über das

---

[1] Studien über die Löslichkeit von Gasen in festen Metallen und Legierungen. Leipzig 1912.

[2] Einen kurzen Bericht über die Versuche von Jurisch und Metz habe ich 1914 auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Bonn gegeben. Vgl. das Referat in der *Chem. Ztg.* **38** (1914), 749.

[3] Vgl. Sieverts und Krumbhaar, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **43** (1910), 898. Die in jener vorläufigen Mitteilung veröffentlichten Ergebnisse sind mittlerweile vervollständigt worden und sollen bald ausführlicher mitgeteilt werden. Vgl. auch Sieverts und Bergner, *Zeitschr phys. Chem.* **82** (1913), 257.

Gasabsorptionsvermögen einer festen Legierung nur eine vereinzelte Beobachtung von GRAHAM vor. GRAHAM[1] erhitzte ein Blech, das zu 55,55 % aus Palladium und zu 44,45 % aus Silber bestand, eine Stunde lang in Wasserstoff auf Rotglut und ließ es dann in der Wasserstoffatmosphäre erkalten. Durch Erhitzen im Vakuum wurden dem 74.3 g schweren Blech 127.74 ccm Wasserstoff von 18,2° und 756 mm entzogen. 100 g Palladium in der Legierung würden also unter den von GRAHAM geschilderten Versuchsbedingungen 26.0 mg Wasserstoff absorbiert haben. Diese Zahl hat nicht die Bedeutung eines Gleichgewichtswertes (so wenig wie die meisten von GRAHAM mitgeteilten Okklusionszahlen),[2] weil die Absorptionstemperatur unbestimmt war; denn während des Erkaltens gelangte die Legierung jedenfalls in ein Gebiet, in dem die Absorptionsgeschwindigkeit sehr gering oder auch praktisch null war. Immerhin läßt der GRAHAMsche Versuch erkennen, daß das Absorptionsvermögens des Palladiums durch einen Zusatz von 4 Teilen Silber zu 5 Teilen Palladium zwar wahrscheinlich herabgesetzt, aber sicher nicht aufgehoben wird. GRAHAM bemerkt noch, daß die Legierung beim Erhitzen kristallinisch wurde und zugleich von ihrem Absorptionsvermögen einzubüßen schien. In einer späteren Arbeit über das „Hydrogenium" hat GRAHAM[3] verschiedene binäre Palladiumlegierungen als Kathoden in verdünnter Schwefelsäure den elektrolytisch entladenen Wasserstoff aufnehmen lassen. Legierungen, die 50 % Wismut, 14.3 % oder mehr Kupfer enthielten, absorbierten keinen Wasserstoff. Die mit den platin-, gold-, silber- und nickelhaltigen Legierungen erhaltenen Ergebnisse sind in der Kurventafel Fig. 1 zusammengestellt; als Abszissen sind die Gewichtsprozente des Zusatzmetalles eingetragen, als Ordinaten die von 100 g Palladium in der Legierung absorbierte Wasserstoffmenge (mg). Ein Gehalt von 25 % Platin verringerte nach zwei übereinstimmenden Messungen das Absorptionsvermögen des Palladiums nicht merklich, 50 % Nickel drückten es auf etwa ein Sechstel herab. Sehr auffallend war das Verhalten der Silber- und Goldlegierungen:

---

[1] *Liebigs Annalen* V. Suppl. (1867). S. 58f.

[2] GRAHAM selbst wollte sie nicht dafür angesehen wissen, in der Literatur aber sind sie wiederholt als Gleichgewichtswerte benutzt worden. Man vgl. z. B. die Angabe von G. N. St. SCHMIDT über ein von GRAHAM gefundenes Maximum der Absorption zwischen 97 und 245° (*Annalen d. Phys.* IV, 13 (1914) 753.

[3] *Liebigs Annalen* 152 (1869), 168.

das Absorptionsvermögen des Palladiums fiel zunächst und wuchs dann mit steigender Konzentration des Zusatzmetalles. Da Legierungen mit 70, 75 und 80% Ag keinen Wasserstoff mehr aufnahmen, so muß die Silberkurve jenseits 50% Ag steil abfallen. Die Palladium-Goldlegierungen sind kürzlich durch BERRY[1] von neuem untersucht worden. Anfangs wurden, namentlich bei den goldreicheren Legierungen, etwas schwankende Ergebnisse erhalten, doch wurden die Absorptionszahlen übereinstimmend, wenn die Legierungen vor der Wasserstoffbehandlung 2 Stunden lang auf 650° erhitzt waren. Die von BERRY bestimmte Absorptionskurve ist ebenfalls in Fig. 1 eingezeichnet [Au (B)], sie weicht von der

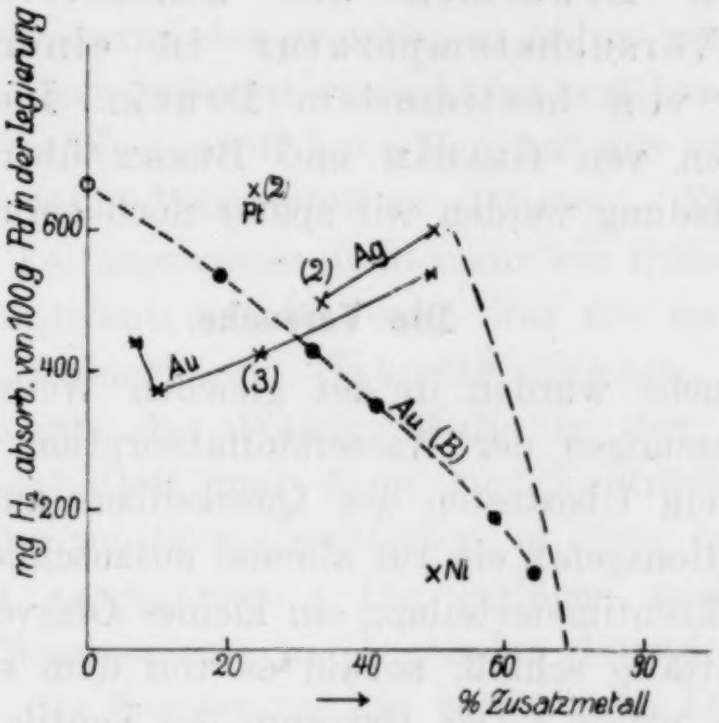


Fig. 1.

GRAHAMschen stark ab und zeigt eine ganz regelmäßige Abnahme des Absorptionsvermögens mit steigender Goldkonzentration. Bei etwa 75% Au würde die Absorption Null werden, und in der Tat fand BERRY, daß eine Legierung mit 80% Au keinen Wasserstoff mehr aufnahm. Die Kurve von BERRY „scheint die allgemeine Gestalt zu haben, die für die Verminderung der Löslichkeit einer Substanz erwartet werden muß, wenn dem Lösungsmittel wachsende Mengen eines inerten Verdünnungsmittels zugesetzt werden." Eben dadurch wird wahrscheinlich, daß die von BERRY erhaltenen Werte vor den GRAHAMschen Zahlen den Vorzug verdienen; es ist

---

[1] *Journ. chem. Soc. London* **99** (1911), I, 463. BERRY teilt seine Ergebnisse nur in graphischer Darstellung mit. Die gemessenen Zahlen fehlen, ebenso Angaben über die Anzahl der mit jeder Legierung angestellten Versuche.

bemerkenswert, daß die von GRAHAM für die Legierung mit 25% Gold in drei Versuchen übereinstimmend gefundene Zahl annähernd auf die Kurve von BERRY fällt. Die abweichenden Zahlen für 7, 10 und 50% Gold scheint GRAHAM nur je einmal bestimmt zu haben. Auf der Silberkurve ist wahrscheinlich der von GRAHAM zweimal gemessene Wert für 34% Ag richtig, ebenso die Angabe, daß Legierungen mit 70% und mehr Ag keinen Wasserstoff aufnehmen; die Absorptionszahl für 50% Ag dagegen ist vermutlich zu hoch. BERRY hat weitere Untersuchungen über das kathodische Verhalten von Palladiumlegierungen in Aussicht gestellt.

In der folgenden Untersuchung geschah die Gasaufnahme stets durch Erwärmen der Palladiumlegierung auf konstante Versuchstemperatur in einer Wasserstoffatmosphäre von bestimmtem Druck. Die Ergebnisse der Untersuchungen von GRAHAM und BERRY über die kathodische Wasserstoffbeladung werden wir später noch einmal zum Vergleich heranziehen.

Die Versuche.

Die Versuche wurden in der gleichen Weise ausgeführt, wie früher die Messungen der Wasserstoffabsorption des reinen Palladiums.[1] Um ein Übertreten des Quecksilbers aus der Meßbürette in das Absorptionsgefäß ein für allemal auszuschließen, wurde oberhalb der Kubikzentimeterteilung ein kleines Glasventil eingeschaltet, das sich selbsttätig schloß, sobald es von dem steigenden Quecksilber gehoben wurde. Der Gasraum des Ventils betrug nur etwa $^3/_4$ ccm. Die Einrichtung hat bei monatelangem Gebrauch niemals versagt; wenn einmal etwas Quecksilber in die benachbarte Kapillare trat, so ließ es sich durch Senken des Niveaugefäßes leicht zurücksaugen.

Seit langem ist bekannt, daß das Palladium sein Absorptionsvermögen zuweilen ohne erkennbare Ursache einbüßt. Eine der möglichen Ursachen ist eine Verunreinigung des Wasserstoffs. Damit stets Wasserstoff von höchster Reinheit zur Verfügung stände, wurde[2] vor der Bürette ein kleiner Glaskolben mit 5 g Palladiummohr an die Wasserstoffleitung angeschmolzen. Die Leitung konnte auf beiden Seiten des Kölbchens durch schiefgebohrte Glashähne ab-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 88 (1914), 103 u. 451.

[2] Die im Text beschriebene Einrichtung und das Sicherheitsventil wurden von Herrn METZ erst während der Untersuchung der Silber- und Platinlegierungen angebracht.

geschlossen werden. Zwischen das Kölbchen und die Bürette war mittels Schliffen eine „Ente“ mit Phosphorpentoxyd geschaltet. Die ganze Vorrichtung wurde mitsamt dem Hauptapparat luftleer gepumpt, das Kölbchen gegen die Bürette hin abgeschlossen, und nun das Palladium mit elektrolytisch entwickeltem, gut gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff gesättigt. Sollte Wasserstoff entnommen werden, so blieb der Hahn zum Entwickler geschlossen, das mit einem Drahtnetz umgebene Pd-Kölbchen wurde mit freier Flamme vorsichtig erhitzt, und das austretende Gas gelangte durch das Trockengefäß[1] in die vorher evakuierte Bürette. Die ersten Gasmengen dienten zum Ausspülen der Bürette und wurden verloren gegeben. Wenn auch durch die beschriebene Anordnung Inaktivitätserscheinungen nicht vermieden wurden, so haben wir sie doch beibehalten, weil sie einen jederzeit verfügbaren und handlichen Vorrat an chemisch reinem Wasserstoff bot. Man hat nur von Zeit zu Zeit das Palladium frisch mit Wasserstoff zu sättigen. — Endlich sei noch erwähnt, daß das Leitungswasser nicht mehr wie früher[2] den Mantel der Bürette durchströmte; statt dessen war die untere Zuleitung des Mantels mit Schlauch und Hubgefäß versehen. Während der Beobachtungen wurde das Wasser häufig in das Hubgefäß abgelassen, durchgeschüttelt und dann zurückgedrückt. Auf diese Weise wurden Temperaturungleichheiten in dem langen Wassermantel möglichst ausgeglichen. Die geringen und allmählichen Änderungen der Wasserwärme waren minder störend als die groben Schwankungen in der Temperatur des verfügbaren Leitungswassers.

Vor einigen Jahren hatte die Firma W. C. Heräus in Hanau Palladiumlegierungen hergestellt, über deren elektrische und mechanische Eigenschaften W. Geibel[3] berichtet hat. Ihre Wärmeleitfähigkeit hat kurz darauf F. A. Schulze[4] bestimmt. Unsere Bitte um Überlassung einiger dieser Legierungen wurde in entgegenkommender Weise erfüllt. Wir möchten auch hier unseren besten Dank dafür aussprechen. Die Zusammensetzung der uns gelieferten 0.3 mm starken Drähte gab die Firma mit einer wahrscheinlichen

---

[1] Die Einschaltung eines Trockengefäßes ist notwendig, weil kleine Sauerstoffmengen, die im Wasserstoff oder im Palladiummohr vorhanden sind, Wasserdampf bilden. Aus demselben Grunde ist es zweckmäßig, das Trockengefäß so anzubringen, daß es leicht ausgewechselt werden kann.

[2] Vgl. *Zeitschr. phys. Chem.* **68** (1909), 116.

[3] *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 38 und **70** (1911), 240.

[4] *Physikal. Z.* **12** (1911), 1028.

Genauigkeit von $\pm 0.5\,\%$ an.[1] Für die Absorptionsversuche wurden die Drähte in etwa 5 mm lange Stücke geschnitten, mit leicht siedendem Petroläther gewaschen und zunächst in dem aus Quarzglas gefertigten luftleeren Absorptionskolben auf 600—800° erhitzt. Die abgegebenen Gasmengen (umgerechnet auf Kubikzentimeter von 0° und 760 mm und 100 g Legierung) waren folgende:

Tabelle 1.

% Zusatzmetall:	0	10	20	30	40	50	80	100
Au	18	—	6		6	5	5	2
Ag	18	0.5			42			4.9
Pt	18	27		7		6		1.7

Auffallend ist die sehr hohe Gasmenge in der Legierung mit 40 % Silber. Mit der entgasten Legierung wurde sodann bei 600 oder 800° ein Wasserstoffvorversuch ausgeführt. Er stimmte fast immer mit den späteren Versuchen überein, nur selten deuteten geringe Abweichungen auf Spuren von Sauerstoff in der Legierung. Die Messungen wurden meist bei 800° begonnen, und die Versuchstemperatur dann stufenweise erniedrigt. Bis 300° abwärts diente als Heizquelle ein kleiner Platindrahtwiderstandsofen, für tiefere Temperaturen Siedemäntel und zwar mit

Xylol für . . . . . 138°,
Anilin für . . . . . 183°,
Naphtalin für . . . . . 218°,
Salicylsäuremethylester für . . . 221°.

Oberhalb 300° erfolgten mit einer später zu erwähnenden Ausnahme die Einstellungen stets rasch und sicher; bei tieferen Temperaturen traten häufig ähnliche Verzögerungen ein, wie sie auch das reine Palladium zeigt. Das zur „Kontrolle“ vorgenommene Abpumpen des gelösten Wasserstoffs geschah meist bei Rotglut oder höherer Temperatur, doch wurden 800° nicht überschritten, um ein Zusammenbacken der Drahtstücke im Absorptionskolben zu vermeiden. Das „freie“ Volumen wurde mit Stickstoff bestimmt.

Alle mit einer Legierung ausgeführten Versuche sind jedesmal in einer Tabelle zusammengestellt. Innerhalb der Tabellen sind die Messungen in der Reihenfolge wiedergegeben, in der sie ausgeführt wurden. In den Tabellen bedeutet

[1] *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 40.

Zeit: die seit Beginn des Versuches verflossene Anzahl Minuten;
A.-V.: das zu Anfang in den Apparat eingenommene Gasvolumen (reduziert auf 0° und 760 mm);
B.-V.: das nach der Absorption in der Bürette vorhandene Gasvolumen (reduziert);
„frei“: das außerhalb der Nullmarke der Bürette befindliche, nicht absorbierte Gasvolumen (reduziert);
m (absorb.): die von der angewandten Menge Legierung absorbierten Kubikzentimeter H_2 von 0° und 760 mm (m+frei+B.-V.=A.-V.);
Kontrolle: das zum Schluß abgepumpte Gasvolumen (reduziert) plus dem noch vorhandenen B.-V. vermindert um A.-V. Die Kontrolle gibt also an, wieviel Kubikzentimeter Gas der Apparat während des Versuchs aufgenommen (+) oder verloren (−) hat.

Die auf 100 g Legierung berechneten Absorptionszahlen stellen den Zusammenhang mit den Tabellen 10 und 11 her.

I. Palladium-Goldlegierungen und Wasserstoff.

Die Tabellen 2—8 sind nach steigendem Goldgehalt geordnet.

Tabelle 2.

4.937 g Legierung aus 90% Pd und 10% Au.

Nr.	Zeit	Temp. °C	Druck p	A.-V.	B.-V.	frei	absorb. m	Kontrolle	mg H_2 abs. von 100 g Legierung
1	15	827	760	16.77	8.75	4.08	3.94	− 0.05	
2	14	827	760	13.90	5.94	4.08	3.88		7.07
	59	620	760	13.90	4.84	4.57	4.49	− 0.05	8.18
	124	416	760	13.90	2.46	5.37	6.07		11.06
	187	313	760	18.52	4.25	5.96	8.31		15.14
4	38	827	379.3	6.60	1.81	2.04	2.75		
	53	827	276.7	6.60	2.74	1.49	2.37	− 0.01	
	63	827	188.5	6.60	3.61	1.01	1.98		
	83	827	152.5	6.60	4.01	0.82	1.77		
5	25	416	755	16.67	5.31	5.33	6.03		
	37	416	381.7	16.67	9.75	2.70	4.22	− 0.03	
	50	416	333.3	16.67	10.37	2.36	3.94		
	60	416	287.5	16.67	10.96	2.03	3.68		
6	50	221	308	18.92	8.95	2.65	7.32	− 0.21	
8	80	221	757	24.43	5.93	6.50	12.00	− 0.40	21.91
	130	221	483.5	24.43	11.05	4.15	9.23		

Tabelle 3.

5.256 g Legierung aus 80% Pd und 20% Au.

2	12	827	748	16.86	9.36	3.67	3.83	− 0.02	
3	15	827	748	20.64	13.16	3.67	3.81		6.57
	60	620	748	20.64	11.89	4.20	4.55	− 0.11	7.85
	123	416	748	20.64	9.12	5.00	6.52		11.25
	168	313	748	20.64	5.76	5.49	9.39		16.20
4	30	221	745	29.38	8.78	6.12	14.48	− 0.08	25.03
	71	221	372.3	29.38	16.65	3.06	9.67		

Tabelle 4.

5.678 g Legierung aus 60% Pd und 40% Au.

Nr.	Zeit	Temp. °C	Druck p	A.-V.	B.-V.	frei	absorb. m	Kontrolle	mg H_2 abs. von 100 g Legierung
2	15	827	753	20.81	14.00	3.74	3.07	− 0.04	
3	13	827	753	23.16	14.71	3.74	3.00		4.78
	20	827	405.2	23.16	17.25	2.01	2.19		
	68	620	753	23.16	13.41	4.25	3.79	− 0.02	6.03
	118	416	753	23.16	10.38	5.10	5.97		9.50
	163	313	753	23.16	6.41	5.72	9.32		14.83
5	23	221	759	42.82	19.53	6.25	17.04	+ 0.66	27.01
	37	221	473	42.82	25.64	3.89	13.29		

Tabelle 5.

5.806 g Legierung aus 50% Pd und 50% Au.

10	10	827	757	17.78	11.39	3.99	2.40		3.73
	40	620	757	17.78	10.22	4.51	3.05	+ 0.01	4.74
	90	416	757	17.78	7.42	5.33	5.04		7.82
	135	313	757	17.78	3.74	5.93	8.11		12.59
11	12	827	757	9.39	3.03	3.99	2.37		
	25	827	373	9.39	5.76	1.97	1.66		
	50	827	294.5	9.39	6.37	1.55	1.47	+ 0.01	
	65	827	224.5	9.39	6.90	1.18	1.31		
	85	827	502.5	9.39	4.80	2.65	1.94		
12	21	313	757	16.98	2.94	5.93	8.11		12.59
14	55	221	757	27.79	7.96	6.44	13.41		20.82
	80	221	417.5	27.79	14.04	3.55	10.20	− 0.78	
	115	221	361.3	27.79	15.25	3.07	9.47		

Tabelle 6.

9.199 g Legierung aus 40% Pd und 60% Au.

2	10	827	766	23.98	17.67	3.81	2.50	− 0.04	
3	9	827	766	22.43	16.15	3.81	2.47		2.41
	35	620	766	22.43	15.05	4.31	3.07	+ 0.03	2.99
	77	416	766	22.43	12.30	5.12	5.01		4.88
	125	313	766	22.43	8.58	5.74	8.11		7.90
4	30	221	763	41.81	21.98	6.22	13.61	− 0.32	13.28
	65	221	486.7	41.81	26.55	3.97	11.29		
6	323	183	760	37.02	11.52	6.73	18.77	+ 0.38	18.36

Tabelle 7.

10.554 g Legierung aus 20% Pd und 80% Au.

2	10	827	753	29.46	25.39	3.71	0.36	0.00	
3	15	827	753	19.14	15.10	3.71	0.33		
	60	620	753	19.14	14.65	4.18	0.31		
	111	416	753	19.14	13.91	4.96	0.27	− 0.11	0.28
	152	313	753	19.14	13.27	5.57	0.30		
	177	221	753	19.14	12.61	6.1	0.4		

Tabelle 8.

12.196 g Gold.

Nr.	Zeit	Temp. °C	Druck p	A.-V.	B.-V.	frei	absorb. m	Kontrolle
2	15	827	743	18.66	14.97	3.59	0.10	– 0.03
3	10	827	743	14.97	11.31	3.59	0.07	
	30	620	743	14.97	10.82	4.08	0.07	– 0.02
	70	416	743	14.97	10.02	4.85	0.10	
	115	313	743	14.97	9.44	5.42	0.11	
	160	221	743	14.97	8.83	6.0	0.1	

Die Absorptionswerte der Tabelle 8 (80 % Au) sind einander für alle Temperaturen innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die an reinem Gold gemessenen Wasserstoffmengen waren so gering, daß die Löslichkeit nicht völlig sicher steht. Die Frage nach dem Lösungsvermögen des Goldes würde sich nur mit einer größeren Metallmenge oder mittelbar durch die Prüfung entscheiden lassen, ob Wasserstoff bei höheren Temperaturen durch Gold diffundiert. Es sei hier an das Verhalten des Platins gegen Wasserstoff erinnert.[1]

Um die Werte auf einen bestimmten Wasserstoffdruck zu beziehen, war es notwendig, die Abhängigkeit der Absorption vom Druck zu kennen. Die mit den Legierungen ausgeführten Druckversuche sind in Tabelle 9 in der Weise wiedergegeben, daß für jede Temperatur die Versuchsdrucke p und darunter die mit 10 multiplizierten Quotienten $m : \sqrt{p}$ angeführt sind. Die Werte von m und p sind den Tabellen 2—8 entnommen.

Tabelle 9.

% Au	Temp.							
10	827	p	760	760	379	277	188.5	152.5
		$10\,m : \sqrt{p}$	1.43	1.41	1.41	1.43	1.44	1.43
	416	p	760	755	381.7	333.3	287.5	
		$10\,m : \sqrt{p}$	2.20	2.19	2.16	2.16	2.17	
	221	p	757	483	308			
		$10\,m : \sqrt{p}$	4.35	4.20	4.17			
20	221	p	745	372				
		$10\,m : \sqrt{p}$	5.29	5.00				
40	827	p	753	753	405.3			
		$10\,m : \sqrt{p}$	1.12	1.09	1.09			
	221	p	759	473				
		$10\,m : \sqrt{p}$	6.21	6.10				
50	827	p	757	757	502.5	373	294.5	224.5
		$10\,m : \sqrt{p}$	0.87	0.86	0.87	0.86	0.86	0.87
	221	p	757	417.5	361.3			
		$10\,m : \sqrt{p}$	4.88	5.00	5.00			
60	221	p	763	487				
		$10\,m : \sqrt{p}$	4.93	5.13				

[1] Vgl. Sieverts und Jurisch, *Ber.* **45** (1912), 221.

Die Übereinstimmung der Quotienten $10\,m : \sqrt{p}$ in jeder Horizontalreihe beweist, daß für die Palladiumgoldlegierungen die gleiche Regelmäßigkeit gilt wie für das Palladium und andere Metalle: die gelöste Wasserstoffmenge ist in dem untersuchten Druckintervall der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck annähernd proportional.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, sind nun in der Tabelle 10 die bei dem Luftdruck p gemessenen Absorptionswerte auf 100 g Legierung und durch Multiplikation mit $\sqrt{760/p}$ auf den Druck von 760 mm umgerechnet. Für das reine Palladium sind Zahlen eingesetzt, die von JURISCH mit demselben Apparat gemessen waren, und die wir kürzlich an anderer Stelle veröffentlicht haben.[1]

Tabelle 10.

% Au	183°	221°	313°	416°	620°	827°	mg H_2 absorbiert von 100 g Legierung
0	25.6	19.0	13.8	10.7	8.15	7.38	
10		21.9	15.1	11.1	8.18	7.07	
20		25.0	16.2	11.2	7.85	6.57	
40		27.0	14.8	9.50	6.03	4.77	
50		20.8	12.6	7.82	4.73	3.73	
60	18.4	13.3	7.90	4.88	2.99	2.41	
80		0.28					
100		nicht meßbar					

In gleicher Weise sind die Zahlen für 100 g Palladium in der Legierung berechnet:

Tabelle 11.

% Au	183°	221°	313°	416°	620°	827°	mg H_2 absorbiert von 100 g Palladium in d. Legierung
0	25.6	19.0	13.8	10.7	8.15	7.38	
10		24.3	16.8	12.3	9.09	7.86	
20		31.3	20.3	14.1	9.81	8.22	
40		45.0	24.7	15.8	10.1	7.96	
50		41.6	25.2	15.6	9.48	7.44	
60	45.9	33.2	19.7	12.2	7.48	6.02	
80		1.4					
100		nicht meßbar					

Die Zahlen der Tabelle 10 sind in den Figuren 2 u. 3 als Ordinaten wiedergegeben. In Fig. 2 sind die Temperaturen als Abszissen eingezeichnet. Die Kurven zeigen also für jede Legierung

[1] Vgl. JURISCH, Dissertation: S. 48 und *Zeitschr. phys. Chem.* **88** (1914), 109; Tabelle 5 u. 6.

die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur bei einem Wasserstoffdruck von 760 mm. Alle Kurven haben ähnliche Gestalt. Sie fallen gegen die Temperaturachse zunächst steil, dann langsamer. Es folgt daraus, daß der allgemeine Verlauf der Absorptionskurve des reinen Palladiums durch einen Zusatz bis 60% Gold nicht geändert wird. Die nicht eingezeichnete Kurve [1] der Legierung mit 80% Au würde annähernd parallel zur Temperaturachse liegen.

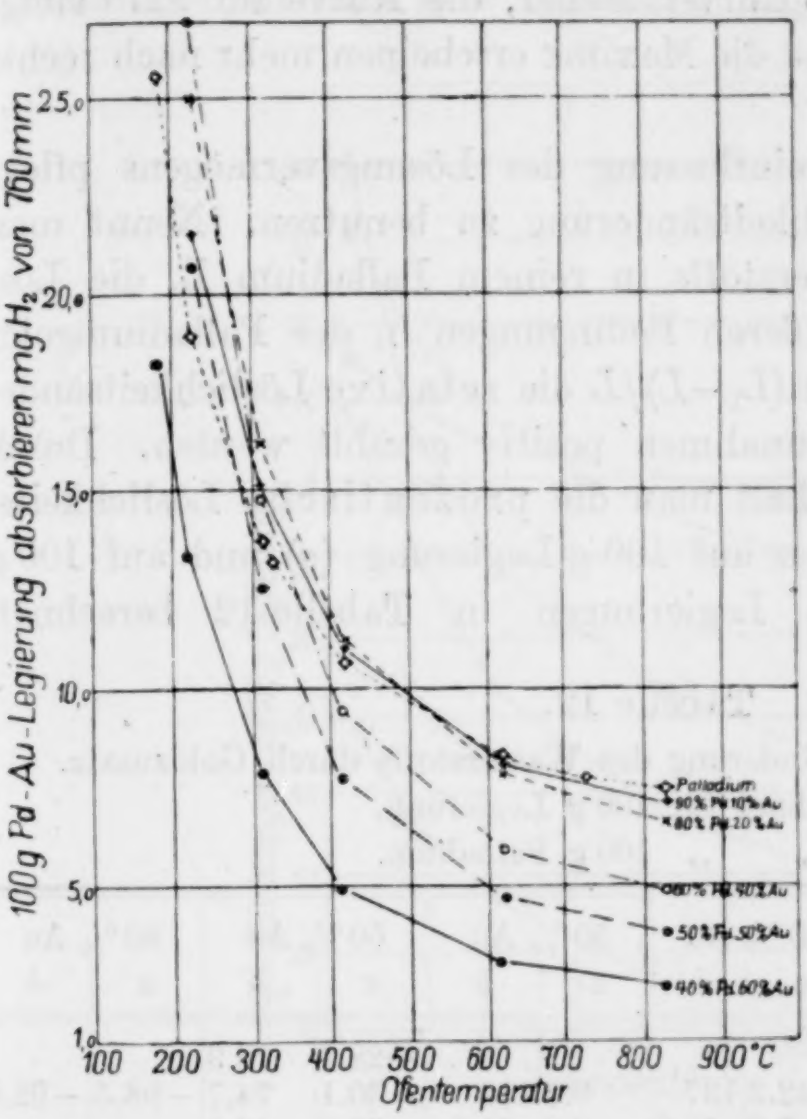


Fig. 2.

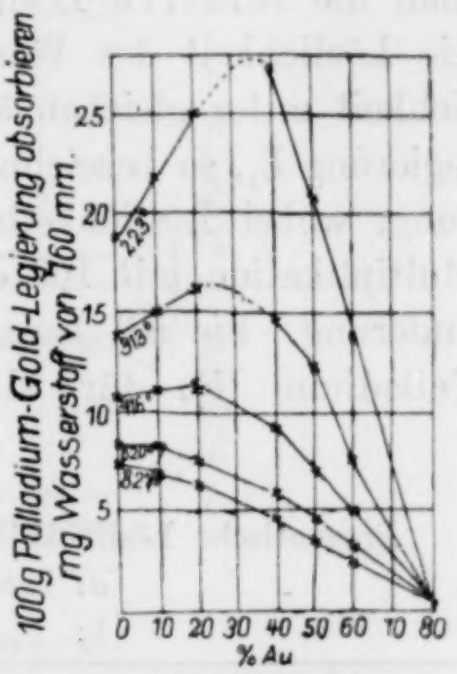


Fig. 3.

In Fig. 2 schneiden die Kurven einander mehrfach. Die Ursachen dafür lassen sich deutlich aus Fig. 3 ablesen. Hier sind die Absorptionszahlen für gleiche Temperaturen, aber für Legierungen von verschiedenem Goldgehalt zu Kurven vereinigt (senkrechte Spalten der Tabelle 10). Die in Gewichtsprozenten ausgedrückten Goldkonzentrationen sind Abszissen. Mit wachsendem Goldgehalt steigt die Löslichkeit zunächst an, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab, bei 80% Au vereinigen sich alle Kurven in der Nähe der Nullinie. Die Lage des Maximums ist von der Temperatur

[1] Bei Fig. 2 würde sie außerhalb der Zeichnung fallen, da die unterste Linie der Figur der Ordinate 1.0 entspricht.

abhängig; bei 221° findet es sich bei einem Goldgehalt von 40%, bei 313° etwa bei 30% Au, zwischen 416 und 620° verschiebt es sich noch weiter nach links und bei 827° könnte es nur zwischen 0 und 10% Gold liegen. Wahrscheinlich aber fehlt bei dieser Temperatur der Anstieg der Kurve ganz (vgl. S. 341). Ein der Fig. 2 ähnliches Bild erhält man, wenn man die für 100 g Palladium berechneten Löslichkeiten der Tabelle 11 als Ordinaten benutzt. Nur verlaufen die Kurven steiler, die Kurve für 827° steigt bis etwa 30% Gold an, und die Maxima erscheinen mehr nach rechts verschoben.

Als Maß für die Beeinflussung des Lösungsvermögens pflegt man die relative Löslichkeitsänderung zu benutzen. Nennt man die Löslichkeit des Wasserstoffs in reinem Palladium L, die Löslichkeit unter gleichen äußeren Bedingungen in der Palladiumgoldlegierung L_1, so bezeichnet $(L_1 - L)/L$ die relative Löslichkeitsänderung, wobei Löslichkeitszunahmen positiv gezählt werden. Durch Multiplikation mit 100 erhält man die prozentische Löslichkeitsänderung. Sie ist, bezogen auf 100 g Legierung (*a*) und auf 100 g Palladium (*b*), für alle Legierungen in Tabelle 12 berechnet.

Tabelle 12.

Prozentische Löslichkeitsänderung des Wasserstoffs durch Goldzusatz.
a: berechnet für 100 g Legierung,
b: „ „ 100 g Palladium.

°C	10% Au		20% Au		40% Au		50% Au		60% Au		80% Au	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
183°									−28.4	78.9		
221°	15.3	28.1	31.7	64.6	42.2	137	9.6	119	−30.1	74.7	−98.5	−92.6
313°	9.4	21.5	17.0	46.3	7.2	78.6	− 9.0	81.9	−42.9	42.6		
416°	3.8	15.3	5.6	32.0	−10.8	48.7	−26.6	46.9	−54.2	14.5	−97.3	−86.4
620°	0.4	11.5	− 3.7	20.4	−26.0	23.3	−41.9	16.3	−63.3	8.3		
827°	−4.2	6.5	−10.9	11.4	−35.3	7.9	−49.5	0.83	−67.3	−18.5	−96.2	−80.9

Fig. 4 zeigt den Einfluß der Temperatur auf die relative Löslichkeitsänderung für die einzelnen Legierungen. (Benutzt sind die *a*-Werte der Tabelle 12.) Man erkennt, wie bei den Legierungen mit 10—50% Gold die anfängliche Löslichkeitserhöhung mit steigender Temperatur abnimmt, gleich Null wird und endlich in eine wachsende Löslichkeitserniedrigung übergeht. Der Schnittpunkt mit der Abszissenachse liegt bei um so tieferer Temperatur, je höher der Goldgehalt der Legierung ist. Die Kurven für 60 und 80% Gold (letztere ist fortgelassen) verlaufen ganz im Gebiet der

Löslichkeitsabnahme. Fig. 5 gibt ein Bild von der Beziehung zwischen Goldkonzentration und relativer Löslichkeitsänderung bei konstanter Temperatur. Es sei bemerkt, daß der Verlauf der 827°-Kurve ein Maximum zwischen 0 und 10% Au fast sicher ausschließt; bei 827° bedingt also jeder Goldzusatz eine Löslichkeitserniedrigung (vgl. S. 340). — Auch wenn man die auf 100 g Palladium berechneten Zahlen (*b*-Werte der Tabelle 12) in der gleichen Weise graphisch darstellt, erhält man sehr regelmäßig angeordnete und verlaufende

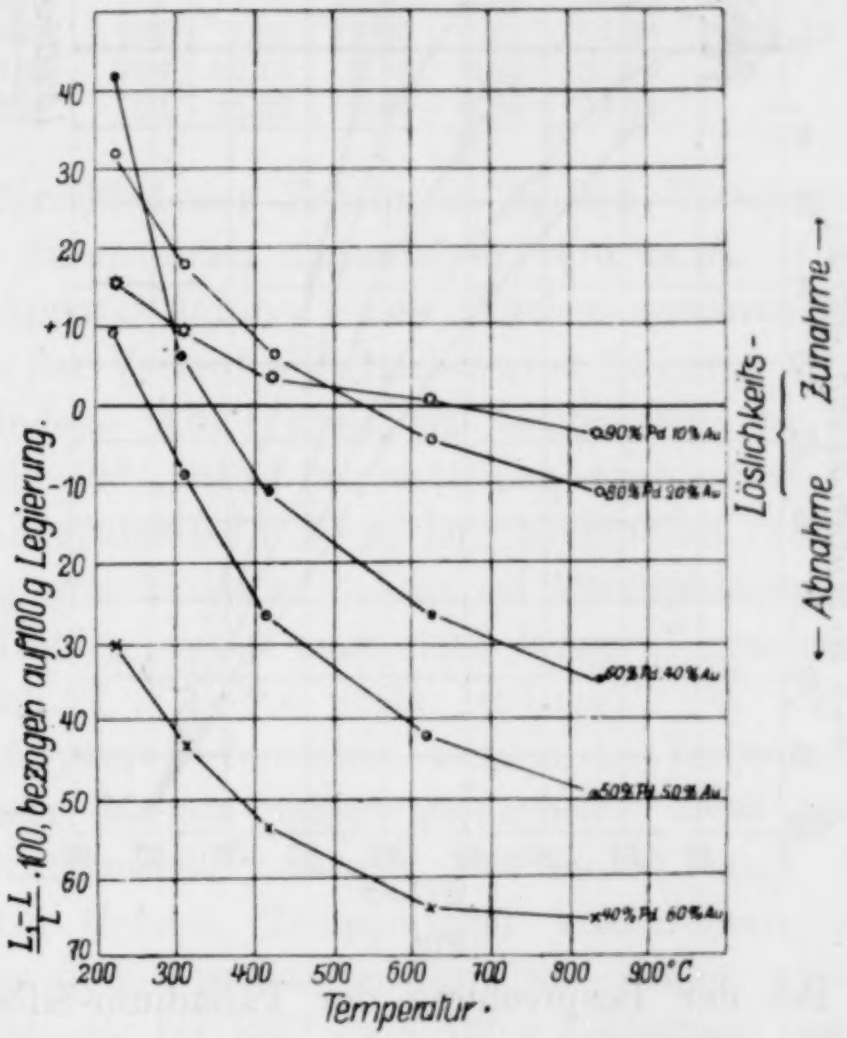


Fig. 4.

Kurven. Ihr ansteigender Ast ist bis 20% Gold, bei 313° und 221° sogar bis 40% Au nahezu eine gerade Linie. In diesem Konzentrationsbereich ist also die relative Löslichkeitserhöhung, berechnet auf 100 g Palladium, dem Goldgehalt der Legierungen annähernd proportional.

Wenn eine Extrapolation aus den Löslichkeitslinien der Fig. 2 bis 5 erlaubt wäre, so müßte die Kurve für Zimmertemperatur oberhalb der in Fig. 3 gezeichneten Kurven mit einem sehr ausgesprochenen Maximum der Löslichkeit verlaufen. Die Versuche von Berry über die kathodische Wasserstoffbeladung der Gold-Palladiumlegierungen bei Zimmerwärme ergaben ein völlig abweichendes Bild (vgl. Fig. 1). Entweder ist daher die Extrapolation aus unseren

Kurven unzulässig, oder man muß einen grundsätzlichen Unterschied zwischen „kathodischem“ und „molekularem“ Wasserstoff

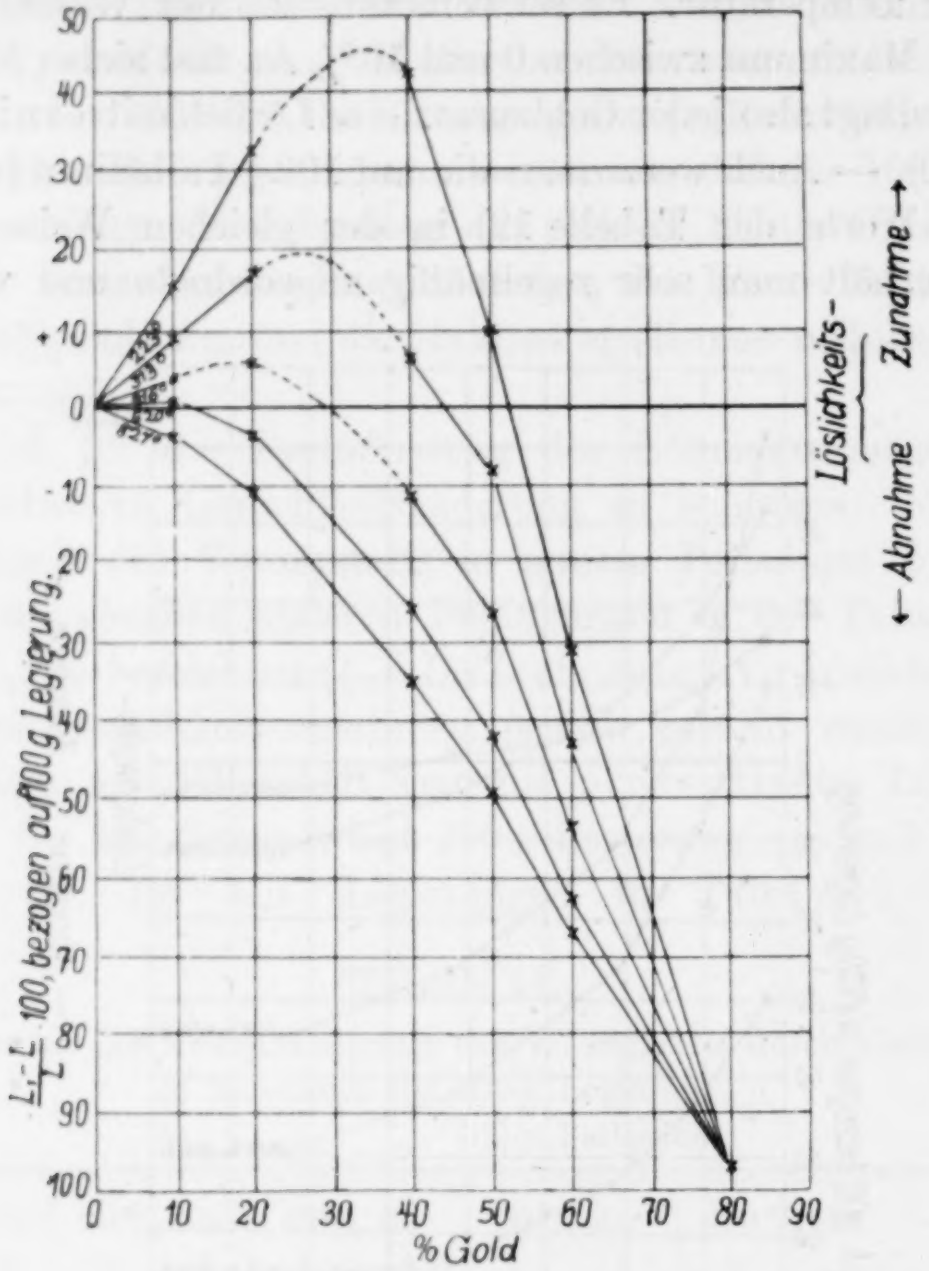


Fig. 5.

annehmen. Bei der Besprechung der Palladium-Silberlegierungen werden wir diese Frage noch einmal berühren.

II. Palladium-Silberlegierungen und Wasserstoff.

Die Tabellen 13—17 sind nach steigendem Silbergehalt geordnet.

Tabelle 13.

4.288 g Legierung aus 90% Pd und 10% Ag.

Nr.	Zeit	Temp. °C	Druck p	A.-V.	B.-V.	frei	absorb. m	Kontrolle	mg H_2 abs. von 100 g Legierung
38	5	822	754	44.96	36.36	4.23	4.37		9.20
	30	621	754	44.96	34.94	4.66	5.36	—	11.28
39		822	754	44.70	36.18	4.23	4.29		9.03
	40	621	754	44.70	34.77	4.66	5.27		11.09
	80	418	754	44.70	31.57	5.35	7.78	+ 0.12	16.37
	125	317	754	44.70	27.07	5.83	11.80		24.83
40	30	183	749	53.02	8.15	6.69	38.19	—	80.63

Tabelle 14.

3.843 g Legierung aus 60% Pd und 40% Ag.

Nr.	Zeit	Temp. °C	Druck p	A.-V.	B.-V.	frei	absorb. m	Kontrolle	mg H_2 abs. von 100 g Legierung
26	25	621	751	20.54	9.42	4.51	6.61	− 0.07	15.55
27	30	621	750	28.52	17.24	4.51	6.77		15.93
	65	821	750	28.52	19.92	4.07	4.53		10.66
	345	418	750	28.52	8.76	5.23	14.53	+ 0.26	34.22
	400	317	750	45.99	13.11	5.76	27.21		64.07
28	35	183	751	79.16	20.68	6.60	51.88	—	122.1
29	15	183	752	77.83	15.96	6.61	55.26	+ 1.16	130.0
30	660	138	749	83.13	9.13	6.94	67.06		157.9
31	305	221	752	45.92	6.60	6.24	33.08	—	78.63[1]

Der Unterschied der Ergebnisse in den Versuchen 28 und 29 ist vielleicht durch einen Ablesefehler verursacht. Vor Versuch 31 mußte der Apparat infolge eines Bruches auseinander genommen werden, auch der Verlauf selbst erlitt eine Störung. Wahrscheinlich ist der gefundene Absorptionswert beträchtlich zu niedrig. Die Legierung mit 40% Silber verhielt sich auch sonst sehr unregelmäßig. Als sie später bei 822° zu Druckversuchen verwendet werden sollte, vollzog sich die Gasaufnahme bei Atmosphärendruck langsam, und die Endzahlen waren auch nach langer Versuchsdauer kleiner als in Versuch 27 (7.1—9.6 statt 10.7 mg). Da wir irgend eine Störung im Apparat vermuteten, wurden die Versuche abgebrochen und erst einige Monate später wiederholt. Jetzt waren die Ergebnisse für 822° und 621° normal (10.9 und 15.7 mg). Als aber, um Messungen bei tieferen Temperaturen auszuführen, ein Teil der Legierung aus dem Apparat entfernt war, traten wieder dieselben Störungen auf; die bei 822° (von 100 g Legierung) aufgenommenen Wasserstoffmengen betrugen in den zwei letzten Versuchen nur noch 2.4 und 2.5 mg Wasserstoff. Bei 138° blieb die Absorption ganz aus. Verzögerungen in der Gasaufnahme bei Temperaturen unter 300° sind beim reinen Palladium und seinen Legierungen sehr häufig und machen die Untersuchung in diesem Gebiet zu einer zeitraubenden und mühsamen Arbeit. Oberhalb 300° nehmen alle Wasserstoff absorbierenden Metalle und Legierungen das Gas mit sehr großer Geschwindigkeit auf. Nur das eben beschriebene Verhalten der Legierung aus 60% Palladium und 40% Silber bildet eine Ausnahme. Die Ursache dafür können wir nicht angeben.

[1] Die Menge der Legierung betrug in diesem Versuch nur 3.80 g.

Von den beiden folgenden Legierungen wurde zunächst die mit 50 % Silber untersucht (Tabelle 16). Sie absorbierte schon bei 221° sehr langsam, und wahrscheinlich ist die in Versuch 37 angeführte Zahl 33.6 mg trotz der langen Versuchsdauer noch nicht der Gleichgewichtswert. Unterhalb 200° war die Legierung ganz inaktiv. Sie wurde deshalb auf unsere Bitte von der Firma Heräus umgeschmolzen und von neuem zu Draht ausgezogen. Der Draht enthielt nur noch 47.4 % Ag [1]; ein Teil des Silbers war beim Umschmelzen wohl durch Verdampfen verloren gegangen. Diese Legierung absorbierte auch bei 138 und 183° mit brauchbarer Geschwindigkeit.

Tabelle 15.

4.085 g Legierung aus 52.6 % Pd und 47.4 % Ag.

Nr.	Zeit	Temp. °C	Druck p	A.-V.	B.-V.	frei	absorb. m	Kontrolle	mg H_2 abs. von 100 g Legierung
57	155	138	753	50.07	41.46	6.82	34.64	+ 0.22	76.53
58	175	183	749	41.36	7.23	6.41	27.72	− 0.15	61.43
59	55	218	750	33.49	1.78	6.01	25.70	+ 0.02	56.90
60	10	822	751	14.19	6.52	4.18	3.49		7.72
	30	822	304	14.19	10.12	1.69	2.38	+ 0.15	
	50	822	241	10.12	6.98	1.34	1.80		
61	5	822	746	28.74	21.16	4.15	3.43		
62	5	621	745	29.99	20.45	4.52	5.02		11.15
	50	418	745	29.99	14.70	5.17	10.12		22.48
	105	317	745	29.99	7.96	5.60	16.43		36.50
	120	822	745	29.99	22.38	4.15	3.46		7.69
63		822	318	14.71	10.63	1.77	2.31		
		822	250	10.36	7.11	1.39	1.86		
		822	184	7.32	4.57	1.03	1.72		

Tabelle 16.

5.138 g Legierung aus 50 % Pd und 50 % Ag.

35	10	822	754	19.47	11.42	4.18	3.87	+ 0.11	6.79
36a	10	822	754	47.06	39.10	4.18	3.78		6.64
	40	621	754	47.06	37.04	4.61	5.41		9.50
36b		418	753	47.06	31.01	5.29	(10.76)		18.91
	25	317	753	47.06	24.47	5.75	16.84	+ 0.03	29.61
	45	418	753	47.06	31.18	5.29	10.59		18.61
	70	621	753	47.06	37.01	4.61	5.44		9.56
	85	822	753	47.06	39.02	4.18	3.86		6.78
37	215	221	753	38.97	13.58	6.25	19.14		33.63

Tabelle 17.

9.422 g Legierung aus 30 % Pd und 70 % Ag.

48	10	822	755	18.36	13.18	4.24	0.94		0.90
	15	621	755	18.36	12.67	4.73	0.96	+ 0.23	0.92
	95	418	755	18.36	11.90	5.46	1.00		0.96
	130	317	755	18.36	11.15	5.99	1.22		1.17
49	30	138	755				inaktiv		
50	100	221	755	14.53	< 6.38	6.40	> 1.75		> 1.67

[1] Analyse: 0.1857 g Legierung gaben 0.1170 g AgCl.

Der letzte Versuch der Tabelle 17 wurde abgebrochen ehe die Absorption beendet war.

Über das Verhalten des reinen Silbers gegen Wasserstoff sind schon früher[1] Versuche angestellt worden. Sie haben ergeben, daß weder das feste noch das flüssige Silber meßbare Wasserstoffmengen aufnimmt. Auch diffundiert das Gas bis 650° nicht durch das Metall[2]. Für höhere Temperaturen bis zum Schmelzpunkt liegen keine Versuche vor. Alle bisherigen Beobachtungen sprechen dafür, daß der Wasserstoff in reinem Silber unlöslich ist.

Messungen bei wechselndem Wassersoffdruck wurden nur bei der Legierung aus 52.6% Palladium und 47.4% Silber angestellt (Tabelle 15). Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, gilt auch hier die Quadratwurzelbeziehung.

Tabelle 18.

Druckversuche; (Legierung mit 47.4% Ag):

822° p	751	746	745	318	304	250	241	184
$10\,m:\sqrt{p}$	1.27	1.26	1.27	1.30	1.36	1.18	1.16	1.27

In der Annahme, daß die gleiche Regel auch für die übrigen Palladium-Silberlegierungen gilt, sind in Tabelle 19 die Absorptionswerte für 100 g Legierung, in Tabelle 20 für 100 g Palladium in der Legierung und einen Wasserstoffdruck von 760 mm berechnet.

Tabelle 19.

% Ag	138°	183°	218°	221°	317°	418°	621°	822°	
0	39.6	25.1		19.0	13.2	10.4	8.1	7.45	mg H_2 abs. von 100 g Legierung
10		80.6			24.8	16.4	11.2	9.11	
40	157.9	126[3]		78.6 (?)[4]	64.1	34.2	15.7	10.8	
47.4	76.5	61.4	56.9		36.5	22.5	11.2	7.7	
50	—	—		33.6 (?)[5]	29.6	18.6	9.5	6.8	
70	—	—		>1.67	1.17	0.96	0.92	0.90	

[1] Sieverts und P. Beckmann, *Zeitschr. phys. Chem.* **60** (1907), 181; Sieverts und Hagenacker daselbst: **68** (1909), 115; W. Krumbhaar, Die Löslichkeit von Gasen in Metallen und Legierungen, Leipziger Dissertation S. 43 u. 65.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **60** (1907), 198. Über die Widerstandsänderungen von in Wasserstoff erhitzten Silberdrähten, vgl. *Intern. Zeitschr. f. Metallographie* **3** (1912), 44.

[3] Mittelwert aus Versuch 38 und 39. Interpoliert: [4] 102; [5] 45;

Tabelle 20.

% Ag	138°	183°	218°	221°	317°	418°	621°	822°	
0	39.6	25.1		19.0	13.2	10.4	8.1	7.45	mg H_2 abs. von 100 g Palladium in der Legierung
10		89.6			27.5	18.2	12.4	10.1	
40	263.2	210		130.1 (?) [2]	106.8	57.0	26.2	18.0	
47.4	147.3	117.4 [1]	108.8		69.8	43.0	21.4	14.7	
50				67.2 (?) [3]	59.2	37.2	19.0	13.6	
70				> 5.6	3.9	3.2	3.1	3.0	

Für reines Palladium sind in beiden Tabellen die kürzlich [4] veröffentlichten Mittelwerte benutzt.

Fig. 6 gibt die auf 100 g Legierung berechneten Zahlen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur graphisch wieder.[5] Um auch die

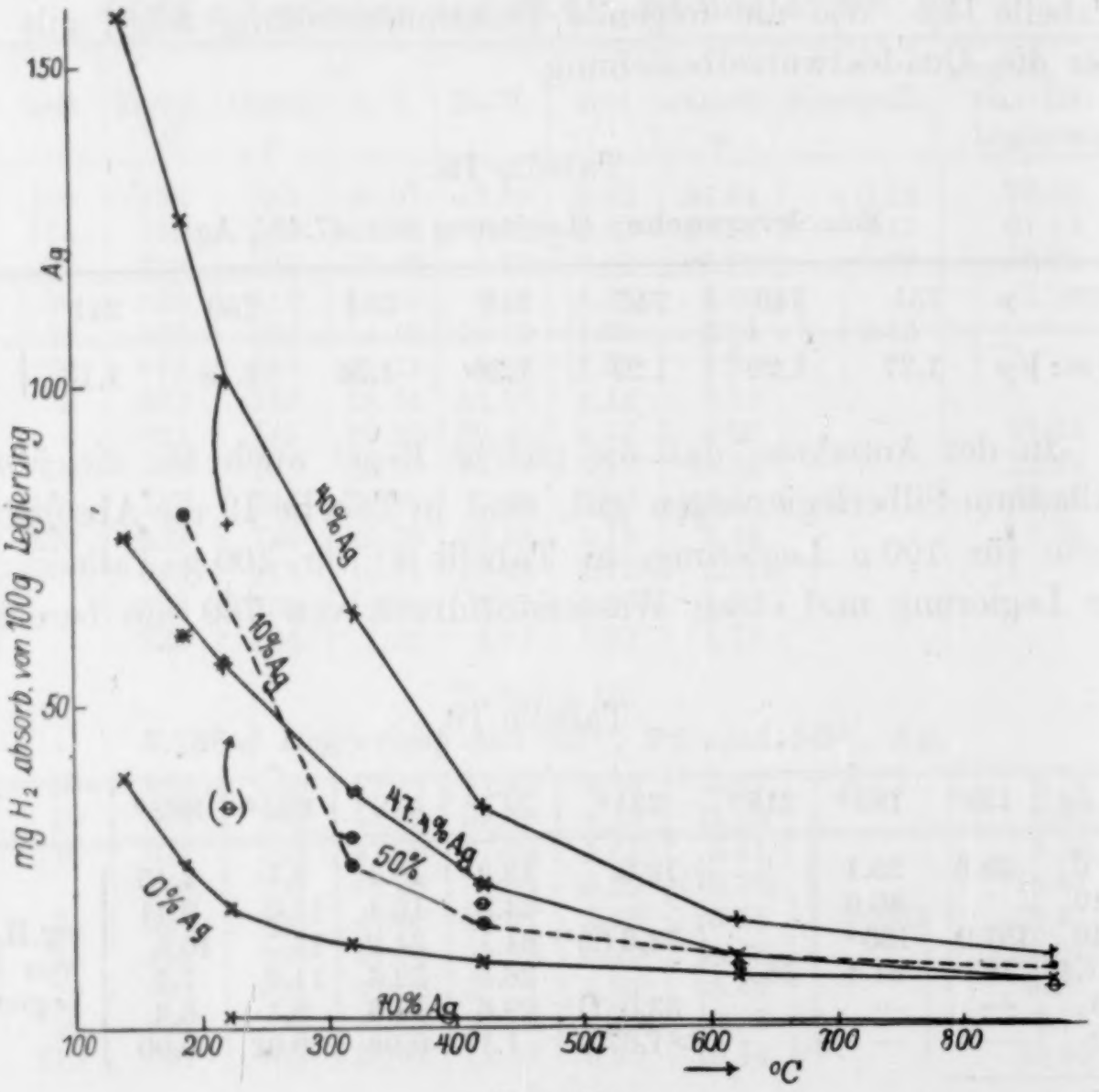


Fig. 6.

größten Löslichkeitswerte einzeichnen zu können, wurde auf der Ordinatenachse ein im Verhältnis zu den Abszissen fünfmal kleinerer Maßstab gewählt als bei den Gold-Palladiumlegierungen. Wie bei

[1] Mittelwert aus Versuch 38 und 39. Interpoliert: [2] 170; [3] 90;

[4] SIEVERTS, *Zeitschr. phys. Chem.* 88 (1914), 114, Tabelle 11.

[5] Die mit ⊖ bezeichneten Punkte gehören der Legierung mit 50% Ag an. Die Punkte für 822° liegen versehentlich 6 mm zu weit rechts.

diesen wird der allgemeine Charakter der Temperaturabsorptionskurve des Palladiums durch Silbergehalte bis zu 50% nur wenig geändert; der Abfall ist noch steiler; bei 820° laufen alle Kurven nahe zusammen. Die 70% Ag-Kurve liegt der Nullinie sehr nahe.

Bei konstanter Temperatur (Fig. 7) wächst mit steigendem Silbergehalt das Wasserstoffabsorptionsvermögen der Palladium-

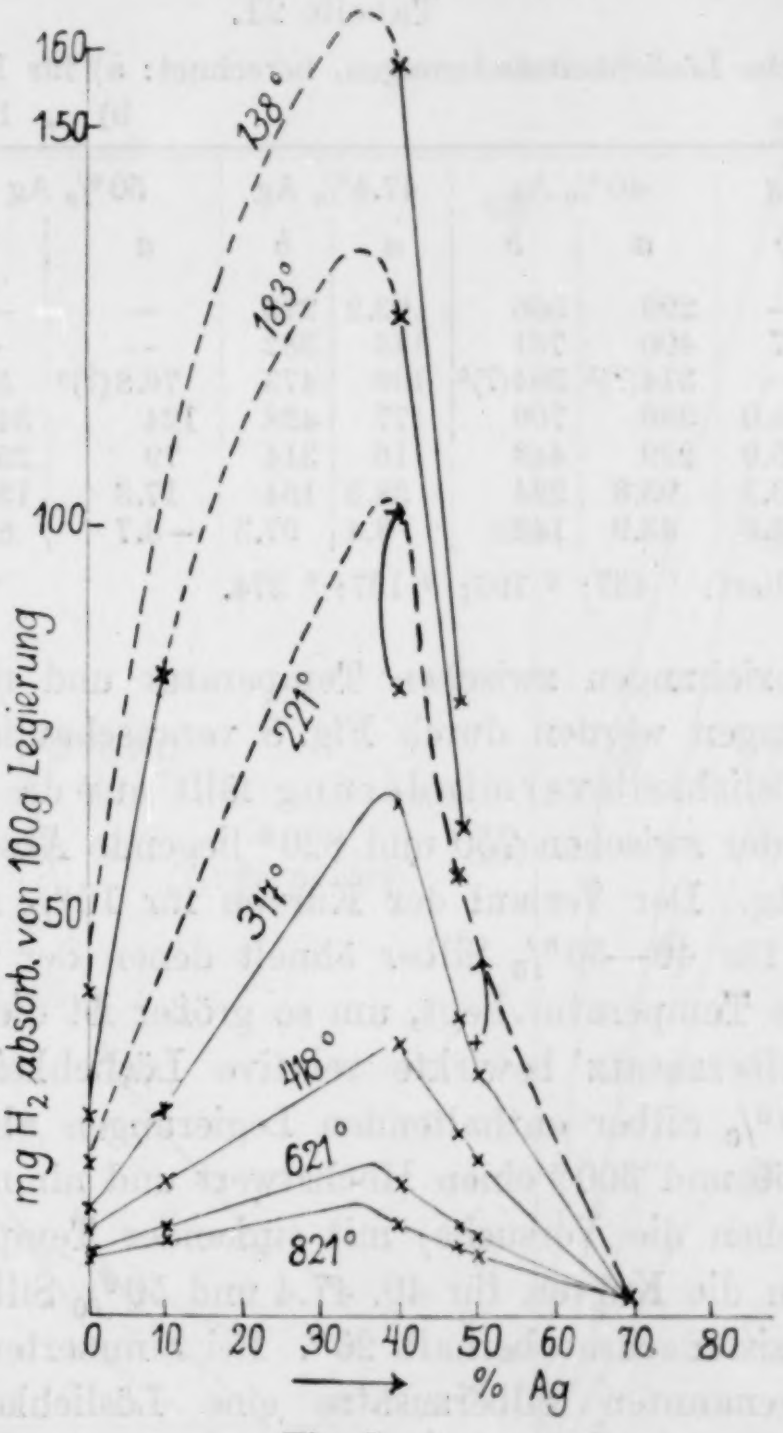


Fig. 7.

Silberlegierungen, fällt dann rasch ab und wird für alle Temperaturen bei etwas mehr als 70% Silber gleich Null. Die Kurven sind den entsprechenden der Palladium-Goldlegierungen ähnlich, doch erreichen die Maxima bei den Silberlegierungen viel höhere Werte. Die Zahl der den Messungen entsprechenden Punkte reicht nicht aus, um die Lage der Maxima sicher erkennen zu lassen, doch weicht sie zwischen 300° und 820° nicht weit von 40% Silber ab. Die ge-

strichelten Teile der Kurven für 221°, 183° und 138° sollen nur den wahrscheinlichen Verlauf dieser Abschnitte andeuten, auch bei ihnen kann das Maximum nicht weit von 40% Silber entfernt sein.

Die relativen (prozentischen) Löslichkeitsänderungen sind in Tabelle 21 für 100 g Legierung (*a*) und für 100 g Palladium (*b*) berechnet.

Tabelle 21.

Prozentische Löslichkeitsänderungen, berechnet: a) für 100 g Legierung.
b) „ 100 g Palladium.

° C	10% Ag		40% Ag		47.4% Ag		50% Ag		70% Ag	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
138	—	—	299	566	93.2	273	—	—	—	—
183	221	257	400	761	145	382	—	—	—	—
221	—	—	314(?)[1]	584(?)[2]	199	473	76.8(?)[3]	54(?)[4]	< -70.5	
317	87.9	108.0	386	709	177	428	124	344	−91	−75.0
418	57.7	75.0	229	448	116	314	79	258	−90.8	−69.3
621	38.3	53.1	93.8	224	38.3	164	17.3	135	−88.6	−61.7
822	22.3	35.6	43.9	142	3.4	97.3	−8.7	82.5	−87.9	−59.7

Interpoliert: [1] 437; [2] 795; [3] 137; [4] 374.

Die Beziehungen zwischen Temperatur und relativen Löslichkeitsänderungen werden durch Fig. 8 veranschaulicht. In das Gebiet der Löslichkeitsverminderung fällt nur die Kurve für 70% Silber und der zwischen 750 und 820° liegende Abschnitt der Kurve für 50% Ag. Der Verlauf der Kurven für 10% Ag und oberhalb 300° auch für 40—50% Silber ähnelt denen der Goldlegierungen: je tiefer die Temperatur liegt, um so größer ist die durch einen gegebenen Silberzusatz bewirkte relative Löslichkeitszunahme. Bei den 40—50% Silber enthaltenden Legierungen aber erreicht diese zwischen 250 und 300° einen Höchstwert und nimmt dann bis 138° (soweit reichen die Versuche) mit sinkender Temperatur ab. Verlängert man die Kurven für 40, 47.4 und 50% Silber, so schneiden sie die Abszissenachse oberhalb 20°. Bei Zimmertemperatur würden also die genannten Silberzusätze eine Löslichkeitsabnahme bewirken. Die große Ähnlichkeit im Verhalten der Gold- und Silberlegierungen des Palladiums macht es wahrscheinlich, daß auch bei den Goldlegierungen eine ähnliche Abnahme der relativen Löslichkeitsänderungen bei tieferen Temperaturen stattfindet. Die einzige bei 183° ausgeführte Messung betrifft die Legierung aus 40% Pd und 60% Au (vgl. Tab. 10). Trägt man die aus der Messung berechnete prozentische Löslichkeitsänderung in die Fig. 4 ein, so liegt der Punkt nicht auf der wahrscheinlichen Verlängerung der entsprechenden Temperatur-

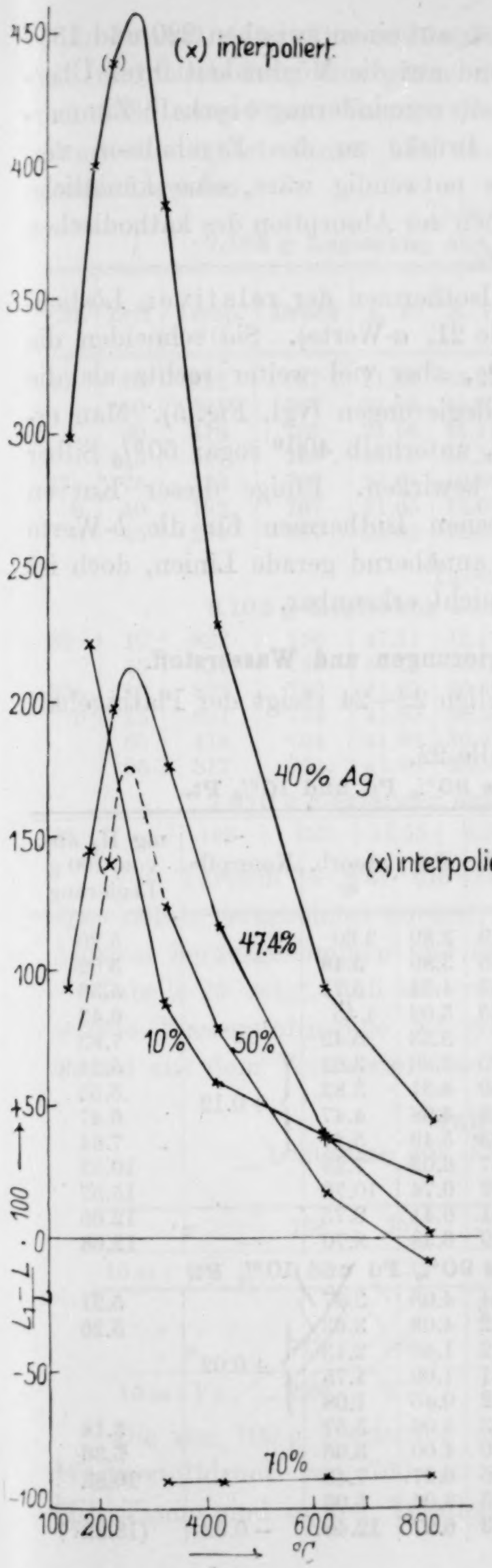

(x) interpoliert
(x)
40% Ag
47.4%
10%
50%
70%
(x) interpoliert
450
400
350
300
250
200
150
100
+50
0
-50
-100
100
200
400
600
800
°C
$\frac{L_1 - L}{L} \cdot 100$

Fig. 8.

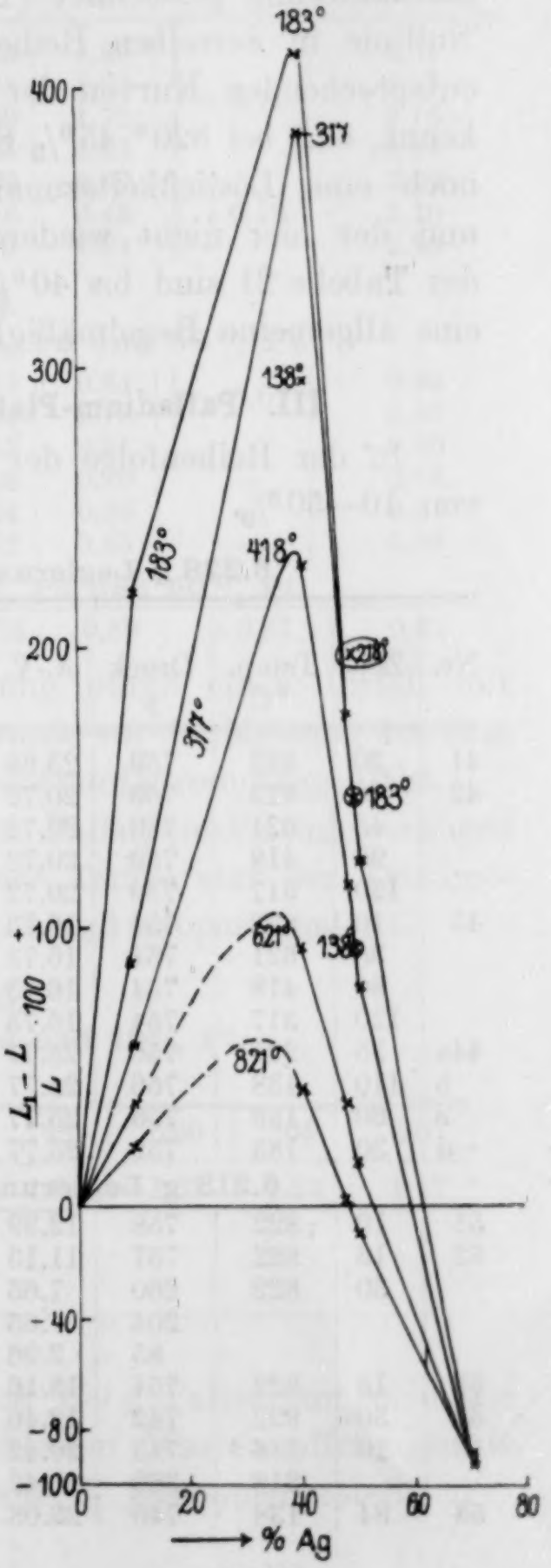

183°
317
138°
418°
183°
317°
621°
821°
400
300
200
+100
0
-40
-80
-100
0
20
40
60
80
% Ag
$\frac{L_1 - L}{L} \cdot 100$

Fig. 8a.

kurve, sondern tiefer und deutet so auf einen zwischen 220 und 183° einsetzenden Abfall der Kurve und auf die Möglichkeit ihres Übergangs in das Gebiet der Löslichkeitsverminderung oberhalb Zimmertemperatur. Damit wäre eine Brücke zu den Ergebnissen von BERRY geschlagen, ohne daß es notwendig wäre, eine künstliche Unterscheidung zu machen zwischen der Absorption des kathodischen und des molekularen Wasserstoffs.

In Fig. 8a sind endlich die Isothermen der relativen Löslichkeitsänderung gezeichnet (Tabelle 21, *a*-Werte). Sie schneiden die Nullinie in derselben Reihenfolge, aber viel weiter rechts als die entsprechenden Kurven der Goldlegierungen (vgl. Fig. 5). Man erkennt, daß bei 820° 45% Silber, unterhalb 400° sogar 60% Silber noch eine Löslichkeitszunahme bewirken. Einige dieser Kurven und der hier nicht wiedergegebenen Isothermen für die *b*-Werte der Tabelle 21 sind bis 40% Ag annähernd gerade Linien, doch ist eine allgemeine Regelmäßigkeit nicht erkennbar.

III. Palladium-Platinlegierungen und Wasserstoff.

In der Reihenfolge der Tabellen 22—24 steigt der Platingehalt von 10—50%.

Tabelle 22.

6.228 g Legierung aus 90% Pd und 10% Pt.

Nr.	Zeit	Temp. °C	Druck *p*	A.-V.	B.-V.	frei	absorb. *m*	Kontrolle	mg H_2 abs. von 100 g Legierung
41	20	822	759	23.68	16.19	3.89	3.60		5.20
42	20	822	759	20.72	13.35	3.89	3.48		5.02
	45	621	759	20.72	12.67	4.34	3.71		5.36
	90	418	759	20.72	11.25	5.02	4.45		6.43
	120	317	759	20.72	9.77	5.53	5.42	—	7.83
43	10	822	754	16.73	9.25	3.86	3.62		5.24
	35	621	754	16.73	8.59	4.31	3.83	+ 0.12	5.55
	80	418	754	16.73	7.28	4.98	4.47		6.47
	120	317	754	16.73	5.83	5.49	5.41		7.84
44a	35	221	756	25.77	12.47	6.02	7.28	—	10.53
b	110	138	756	25.77	8.27	6.74	10.76		15.57
c	60	183	756	25.77	10.61	6.41	8.75		12.66
d	30	183	752	25.77	10.69	6.38	8.70	—	12.68
6.213 g Legierung aus 90% Pd und 10% Pt.									
51	10	822	758	12.39	4.64	4.08	3.67		5.31
52	15	822	757	11.13	3.42	4.08	3.63		5.26
	30	822	260	7.65	4.12	1.40	2.13	+ 0.02	
			204	7.65	4.81	1.09	1.75		
			85	2.96	1.42	0.46	1.08		
53	15	822	754	15.16	7.53	4.06	3.57		5.18
54	30	822	742	12.46	4.80	4.00	3.66		5.36
55	10	218	743	20.42	6.75	6.27	7.40		10.83
		218	360	20.42	12.33	3.04	5.05		
56	84	138	746	23.08	3.63	6.97	12.48?	− 0.82	(18.22?)

In Versuch 44b stellte sich das Bürettenvolumen in etwa 50 Minuten ein und blieb dann eine ganze Stunde unverändert. Der ebenfalls bei 138° ausgeführte Versuch 56 ist wahrscheinlich fehlerhaft (die Kontrolle deutet darauf hin) und wird deshalb nicht weiter verwendet werden.

Tabelle 23.

7.165 g Legierung aus 70% Pd und 30% Pt.

Nr.	Zeit	Temp. °C	Druck p	A.-V.	B.-V.	frei	absorb. m	Kontrolle	mg H_2 abs. von 100 g Legierung
46	10	822	767	21.56	15.26	4.45	1.85		2.31
	40	621	767	21.56	14.91	4.94	1.71	+0.11	2.13
	90	418	767	21.56	14.15	5.69	1.72		2.15
	115	317	767	21.56	13.38	6.25	1.93		2.41
47a	75	138	767	21.65	10.86	7.80	2.99		3.73
b	40	183	767	21.65	12.01	7.16	2.48	+0.13	3.10
c	45	221	767	21.65	12.67	6.67	2.31		2.88

Tabelle 24.

8.103 g Legierung aus 50% Pd und 50% Pt.

32	10	822	750	47.11	42.14	4.13	0.84	−0.07	0.94
	45	621	750	47.11	41.79	4.56	0.76		0.85
33a	10	822	750	41.80	36.86	4.13	0.81		0.90
b	15	621	754	41.80	36.52	4.58	0.70	—	0.78
	65	418	754	41.80	36.01	5.24	0.55		0.61
	95	317	754	41.80	35.55	5.72	0.53	—	0.59

7.970 g Legierung aus 50% Pd und 50% Pt.

34		183	752	11.55	4.38	6.58	0.59	+0.27	0.67

Vor Versuch 34 war die Legierung durch einen Unfall mit Quecksilber verunreinigt worden; sie wurde vor der Messung aus dem Apparat herausgenommen und im Wasserstoffstrom ausgeglüht.

Tabelle 25 zeigt, daß die von den Palladium-Platinlegierungen gelöste Wasserstoffmenge bei gegebener Temperatur der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck annähernd proportional ist.

Tabelle 25.

Legierung aus 90% Pd und 10% Pt.

822°.

p	758	757	754	742	260	204	85
$10\,m : \sqrt{p}$	1.33	1.32	1.30	1.34	1.32	1.23	1.17

218°.

p	743	360					
$10\,m : \sqrt{p}$	2.66	2.72					

Die von 100 g Legierung und von 100 g Palladium bei einem Wasserstoffdruck von 760 mm absorbierten Wasserstoffmengen in Milligramm sind in den Tabellen 26 und 27 zusammengestellt.

Tabelle 26.

% Pt	138°	183°	218°	221°	317°	418°	621°	822°	
0	39.6	25.1		19.0	13.2	10.4	8.1	7.45	
10	15.6	12.7	10.8	10.5	7.84	6.45	5.45	5.22	mg H_2 abs.
30	3.73	3.10		2.88	2.41	2.15	2.13	2.31	von 100 g
50		0.67				0.61	0.81	0.92	Legierung
100						0.006		0.009	

Tabelle 27.

0	39.6	25.1		19.0	13.2	10.4	8.1	7.45	mg H_2 abs.
10	17.3	14.1	12.0	11.7	8.7	7.2	6.0	5.8	von 100 g
30	5.3	4.6		4.1	3.4	3.1	3.0	3.3	Palladium
50		1.3				1.2	1.6	1.8	i. d. Legierung

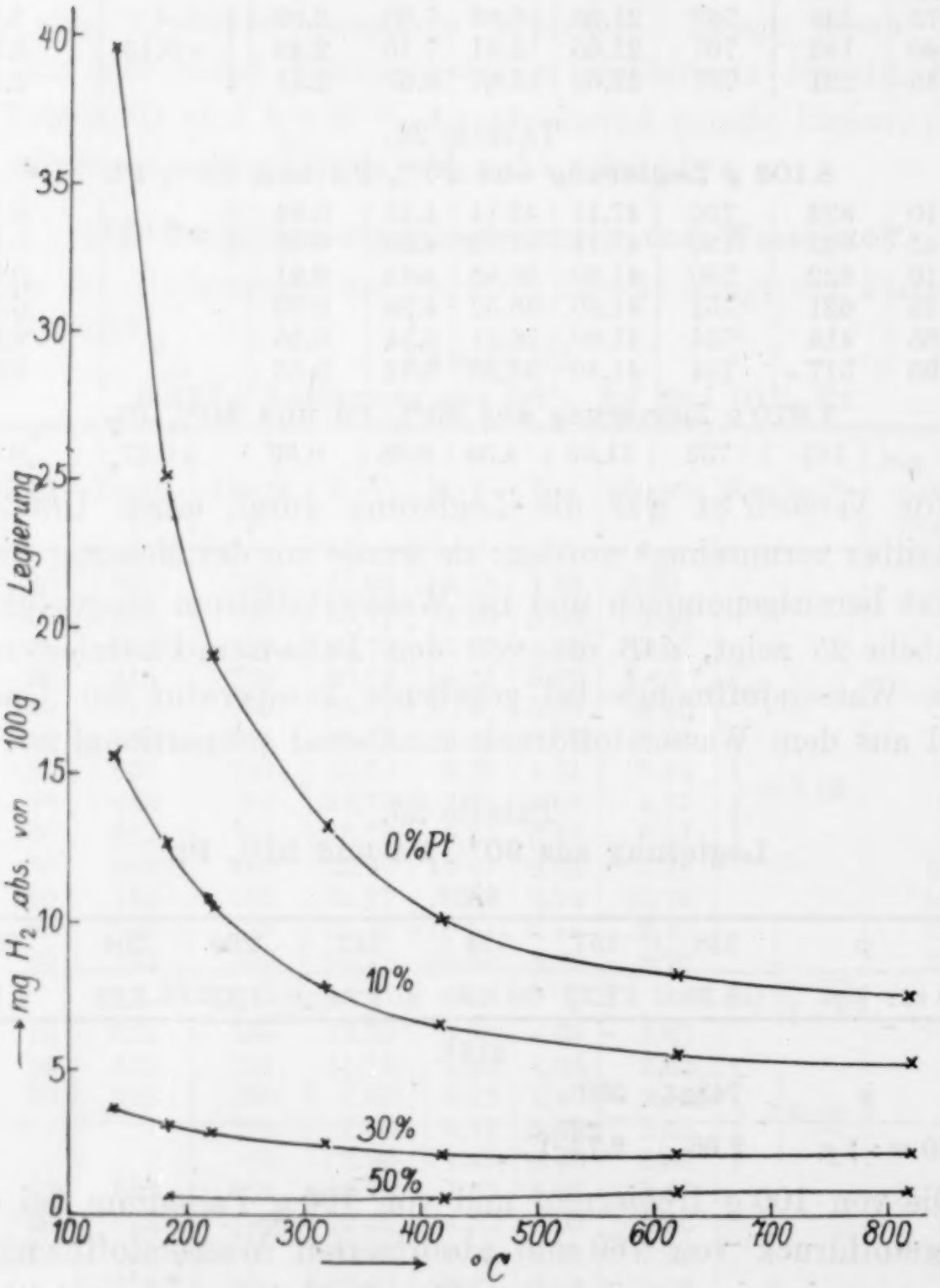


Fig. 9.

Für 100% Platin sind bei 418° und 822° die früher[1] bestimmten Löslichkeiten eingesetzt. Nach den Zahlen der Tabelle 26 sind die Fig. 9 und 10 gezeichnet. Wieder nimmt mit steigender Temperatur das Absorptionsvermögen der Legierungen ab. Aber sämtliche Legierungskurven verlaufen unterhalb der des reinen Palladiums. Das schwache Ansteigen der Absorption zwischen 184° und 820° bei der 50%igen Legierung ist wahrscheinlich nicht auf Beobachtungsfehler zurückzuführen, denn die gemessenen Unterschiede sind größer als die durchschnittlichen Versuchsfehler (vgl. in Tabelle 24 die Werte für *m*).

Die Isothermen der Absorption (Fig. 10) weichen völlig von denen der gold- und silberhaltigen Palladiumlegierungen ab. Das Maximum fehlt, für alle Temperaturen fällt die Löslichkeit des Wasserstoffs, je mehr der Platingehalt zunimmt. Zwischen 25 und 50% Platin schneiden sich die Isothermen mehrfach. — Endlich sind wieder die prozentischen Löslichkeitsänderungen für 100 g Legierung und 100 g Palladium berechnet:

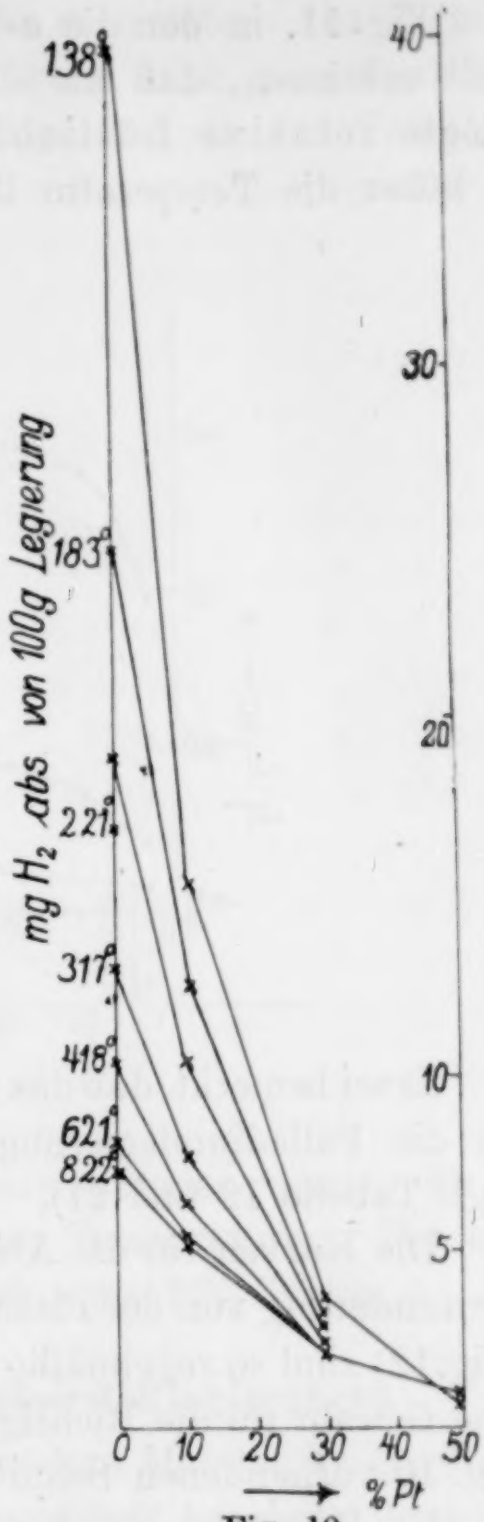


Fig. 10.

Tabelle 28.

Prozentische Löslichkeitsänderungen, berechnet: a) für 100 g Legierung. b) für 100 g Palladium.

° C.	10% Pt		30% Pt		50% Pt	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
138	−60.6	−56.3	−90.7	−86.6		
183	−49.4	−43.8	−87.6	−81.7	−97.2	−94.8
221	−44.7	−38.4	−84.7	−78.4		
317	−40.6	−34.1	−81.8	−74.2		
418	−38.0	−30.8	−79.3	−70.2	−94.2	−88.5
621	−32.7	−25.9	−73.7	−63.0	−90.0	−80.2
822	−27.9	−22.9	−69.0	−55.7	−87.6	−75.8

[1] Sieverts und Jurisch, *Ber.* **45** (1912), 225, Tabelle 4.

Fig. 11, in der die *a*-Werte der Tabelle 28 wiedergegeben sind, läßt erkennen, daß die durch einen bestimmten Platinzusatz bedingte relative Löslichkeitserniedrigung um so geringer ist, je höher die Temperatur liegt.

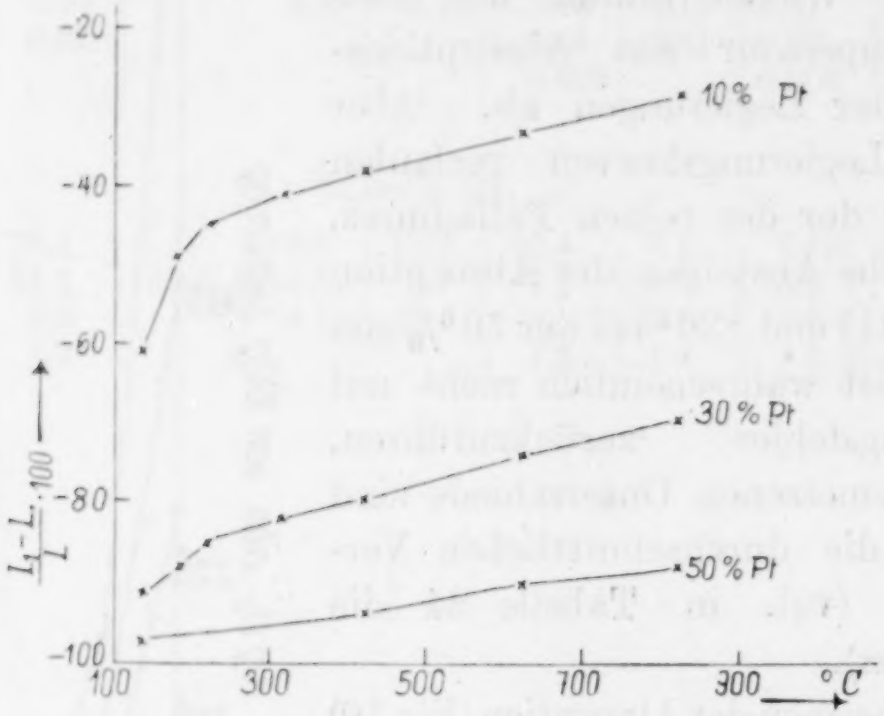


Fig. 11.

Es sei bemerkt, daß das Gleiche, wenn auch weniger ausgesprochen, für die Palladiumlegierungen mit 70% Silber und 80% Gold gilt (vgl. Tabelle 12 und 21).

Die Kurven für die Abhängigkeit der prozentischen Löslichkeitsverminderung von der Platinkonzentration bei konstanter Temperatur (Fig. 12) sind so regelmäßig angeordnet und gestaltet, daß darin wohl eine Gewähr für die Richtigkeit der einzelnen Messungen liegt. Die in Fig. 10 vorhandenen Schnittpunkte der Löslichkeitsisothermen fallen bei der Darstellung der relativen Löslichkeitsänderungen heraus.

In einer früheren Untersuchung war das Absorptionsvermögen eines technischen Palladiumdrahtes[1] gemessen worden. Als wesentliche Verunreinigungen des Drahtes bezeichnete die Firma W. C. Heräus Platin und Rhodium. Wenn hauptsächlich Platin in Frage kam, so mußte der technische Draht kleinere Absorptionswerte geben als der chemisch reine. Für Wasserstoff von Atmosphärendruck wurden folgende Zahlen gefunden:

Tabelle 29.

	183°	221°	317°	418°	620°	822°	
chemisch reines Pd	25.1	19.0	13.2	10.4	8.1	7.5	mg H_2 absorbiert von 100 g Pd
technisches Pd . .	20.6	16.1	11.4	9.1	7.4	6.9	

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **88** (1914) 110.

Qualitativ ist das Ergebnis also das erwartete. Aus Figur 10 aber läßt sich durch graphische Interpolation auch quantitativ der Platingehalt ermitteln, der bei jeder Temperatur die aus Tabelle 29

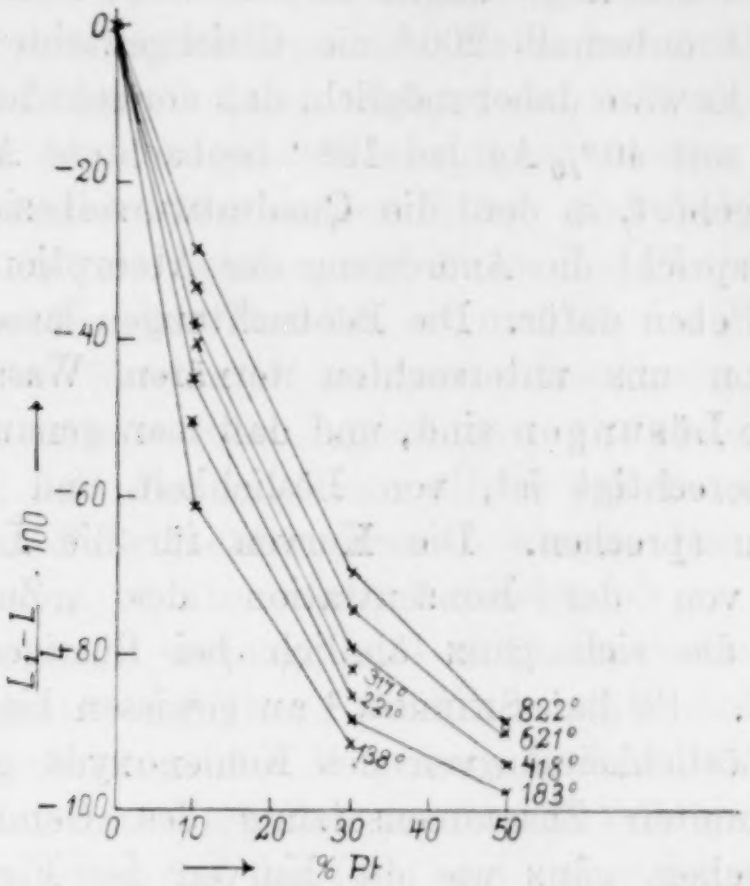


Fig. 12.

ersichtliche Löslichkeitsverminderung hervorbringen würde. Er beträgt 4% bei 183°, 3% bei allen höheren Temperaturen. Der technische Draht enthielt also wahrscheinlich etwa 3% Platin.

Die Natur der untersuchten Wasserstofflegierungen.

Für das kompakte Palladium und andere Metalle ist der Nachweis[1] geführt worden, daß sie den Wasserstoff homogen lösen, die Palladiumlegierungen unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen Wasserstoff von dem des reinen Metalls nur durch den Grad ihres Lösungsvermögens. Auch die Formel der Absorptionsgeschwindigkeit[2] ist die gleiche wie beim Palladium. Druckmessungen wurden nur bei 220° und höheren Temperaturen ausgeführt. In diesem Gebiet ergaben beliebig ausgewählte Stichproben überall annähernde Proportionalität zwischen gelöster Menge und der Quadratwurzel aus dem Gasdruck, also die Gültigkeit der alle bisher untersuchten

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 88 (1914), 111 u. 77 (1911), 611f.

[2] Vgl. *Chemiker-Zeitung* 38 (1914), 749; die Versuche werden in der dritten Abhandlung über Palladium und Wasserstoff veröffentlicht werden (Abhandlung I u. II s. *Zeitschr. phys. Chem.* 88 (1914), 103 u. 451.

festen und flüssigen Metall-Gaslegierungen beherrschenden Regel. Ob die zuerst von HOITSEMA[1] gezeichneten, für das reine Palladium bei tieferen Temperaturen charakteristischen Absorptionsisothermen sich auch bei den Legierungen wiederfinden, konnte nicht ermittelt werden, weil unterhalb 200° die Gleichgewichte sich zu langsam einstellten. Es wäre daher möglich, daß der sehr hohe, an den Silberlegierungen mit 40% Ag bei 138° beobachtete Absorptionswert in ein Gebiet gehört, in dem die Quadratwurzelbeziehung nicht mehr gilt. Doch spricht die Anordnung der Absorptionskurven in Fig. 6 und 7 nicht eben dafür. Die Beobachtungen lassen keinen Zweifel, daß die von uns untersuchten ternären Wasserstofflegierungen echte feste Lösungen sind, und daß man genau wie bei flüssigen Lösungen berechtigt ist, von Löslichkeit und von Löslichkeitsänderung zu sprechen. Die Kurven für die Löslichkeit in Abhängigkeit von der Konzentration des „Zusatzes" gehören Typen an, die sich ganz ähnlich bei flüssigen Lösungsmitteln wiederfinden. So hat SKIRROW[2] an gewissen binären Flüssigkeitsgemischen Löslichkeitskurven des Kohlenoxyds gefunden, die bei einer bestimmten Zusammensetzung des Gemisches durch ein Maximum gehen, ganz wie die Kurven der Fig. 3 und 7. Eine chemische Verbindung zwischen „Zusatz" und gemischter Substanz, wie sie in anderen Fällen von Löslichkeitserhöhungen wahrscheinlich ist, kann in den von SKIRROW beschriebenen Beispielen ebensowenig in Frage kommen wie bei den von uns untersuchten festen Lösungen. Hier wie dort handelt es sich um „Änderungen des Lösungsmittels", im Sinne der von ROTHMUND[2] gegebenen Einteilung der Löslichkeitsbeeinflussungen. ROTHMUND versteht darunter Fälle, in denen „ein chemischer Vorgang als Ursache der Löslichkeitsänderung nicht mit Sicherheit nachweisbar ist, in denen man aber, ohne nähere Voraussetzungen über die Natur der Änderung zu machen, doch die Hypothese nicht ausschließt, daß es sich um chemische Vorgänge handelt." Auch SKIRROW hat sich statt einer Erklärung mit dem Hinweis begnügt, daß außer dem Lösungsvermögen für Kohlenoxyd noch die Oberflächenspannung der von ihm untersuchten Gemische ungewöhnliches Verhalten zeigt.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **17** (1895), 1; vgl. auch daselbst: **88** (1914), 467.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **41** (1903), 139.

[3] Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907, S. 140.

Physikalische Eigenschaften der Legierungen des Palladiums mit Gold, Silber und Platin.

Silber und Gold stehen als „Homologe" in der ersten Gruppe des periodischen Systems, während das Platin zur achten Gruppe gehört. Diese Beziehungen spiegeln sich wieder in dem Einfluß der drei Elemente auf das Wasserstoffabsorptionsvermögen des Palladiums: die Absorptionsisothermen der Silber- und Goldlegierungen sind einander ähnlich und weichen von denen der Platinlegierungen deutlich ab. Unter den drei Metallen ist nur für das Platin sicher nachgewiesen, daß es Wasserstoff löst und diffundieren läßt. Doch waren die in den untersuchten Legierungen vorhandenen Platinmengen so gering, daß die von ihnen allein gelösten Wasserstoffvolumina in keinem Falle meßbar gewesen wären. Das gleiche gilt vom Golde, bei dem es aber nicht feststeht, ob es Wasserstoff überhaupt aufzunehmen vermag, weil Diffusionsversuche fehlen. Die Undurchlässigkeit des Silbers für Wasserstoff auch bei hohen Temperaturen, berechtigt zu der Folgerung, daß in Silber das Gas unlöslich ist. Nach dem Verhalten der drei Metalle gegen Wasserstoff sollte man erwarten, daß das Gold und erst recht das Silber in den Palladiumlegierungen als „inerte Verdünnungsmittel" (Berry) das Lösungsvermögen des Palladiums herabsetzen würden, ein Platinzusatz dagegen sollte die Löslichkeit des Wasserstoffs unverändert lassen oder gar erhöhen. Die vorstehende Untersuchung ergibt gerade das Gegenteil: Löslichkeitszuwachs durch Gold und Silber, Löslichkeitsverminderung durch Platin. Es entsteht die Frage, ob sich zwischen dem Absorptionsvermögen der untersuchten Legierungen und ihren anderen Eigenschaften Beziehungen finden lassen. Wir sind über die Schmelzdiagramme durch die Arbeiten von Ruer[1], über die elektrische Leitfähigkeit und ihren Temperaturkoeffizienten, sowie über die Thermokraft und die Zugfestigkeit durch die Messungen von Geibel[2]

---

[1] *Z. anorgan. Chem.* **51** (1906), 315 u. 391. Das Schmelzdiagramm der Platin-Palladium-Legierungen ist noch nicht bestimmt; vgl. hierzu Gürtler, *Metallographie* I, 117 (Berlin 1912).

[2] *Z. anorgan. Chem.* **69** (1910), 38 und **70** (1911), 240. Die von Geibel mitgeteilten Temperaturkoeffizienten beziehen sich, wie der Verf. uns auf unsere Anfrage bestätigte, auf die Zunahme des Widerstandes: $w_t = w_0 (1 + \alpha t)$, nicht aber, wie man nach den Textangaben vermuten könnte, auf die Abnahme der Leitfähigkeit zwischen 0 und 160°.

unterrichtet. An denselben Legierungen hat dann F. A. Schulze[1] die Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Sämtliche Beobachtungen führen zu dem Ergebnis, daß das Palladium mit Gold, Silber und Platin in allen Verhältnissen und bei allen Temperaturen Mischkristalle bildet. Die Konstitution der Legierungen ist also in allen drei Reihen von der gleichen Art.

Trägt man die elektrischen Leitfähigkeiten einer dieser Legierungsreihen als Ordinaten, die Konzentrationen des dem Palladium zugesetzten Metalles als Abszissen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem, so erhält man Kurven, die durch ein Minimum gehen. Ähnliche Kurven geben die Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes und die Wärmeleitfähigkeiten, während die Kurven der Thermokraft (gegen Platin) und der Zugfestigkeit ein Maximum haben. In Tabelle 30 sind die Gold-, Silber- und Platinkonzentrationen angegeben, die dem Minimum oder Maximum dieser Kurven entsprechen. Die Konzentrationen sind in Gewichtsprozenten ausgedrückt, die in Klammer hinzugefügten Zahlen bedeuten Atomprozente.

Tabelle 30.

			% Au	% Ag	% Pt
Minimum	der elektr. Leitfähigkeit $\varkappa$ bei 0—160°		50 (35)	40 (40)	60 (45)
	der Wärmeleitfähigkeit λ bei 25°		50 (35)	40 (40)	60 (45)
	des Temperaturkoeffizienten α von $\frac{1}{\varkappa}$ zwischen 0 und 160°		60 (45)	40 (40)	60 (45)
Maximum	der thermoelektr. Kraft E		100—1000° 60 (45)	100—900° 40 (40)	100—1100° 50 (35)
	der Zugfestigkeit		70 (52)	50 (50)	70 (56)
	der Absorption berechnet für	100g Legierung	300° 20 (12) / 800° —	300° 40 (40) / 800° 40 (40)	— / — / —
		100 g Pd	300° 50 (35) / 800° 30 (19)	300° 40 (40) / 800° 40 (40)	— / —

In den letzten Reihen sind die Konzentrationen des größten Absorptionsvermögens für 300 und 800° aus unseren Versuchen abgeleitet. Die angegebenen Zahlen gelten ebenso für den Höchstwert der prozentischen Löslichkeitsänderung. Das Fehlen eines Maximums ist durch einen Strich angedeutet. Tabelle 30 zeigt, daß der Gehalt von 40 Gewichts-% (= 40 Atom-%) Silber für alle gemessenen Eigenschaften der Palladium-Silberlegierungen

[1] *Physikal. Zeitschr.* **12** (1911), 1028.

eine besondere Bedeutung hat. Nur die Zugfestigkeit hat ihr Maximum bei 50 % Ag, doch sind die betreffenden Legierungen nicht gut zu Drähten ziehbar und die Messungen deshalb nicht sehr zuverlässig (GEIBEL). — Bei den Goldlegierungen fallen das Minimum der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit bei 50 Gewichts- (35 Atom-)% Gold zusammen, während das Minimum des Temperaturkoeffizienten und das Maximum der thermoelektrischen Kraft bei 60 (45 %) Gold, die größte Zugfestigkeit bei 70 (52) % Gold liegt. Das Absorptionsvermögen für Wasserstoff und die prozentische Löslichkeitsänderung, beide berechnet auf 100 g Palladium, haben in dem Gebiete niederer Temperaturen, dem auch die Leitfähigkeitsmessungen angehören, bei 50 (35) % Gold ihren größten Wert, bei demselben Goldgehalt also, der das Minimum der Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme bezeichnet. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Maximum der Löslichkeit[1] zu niedrigeren Goldgehalten (etwa 30 [19] % Au). Der Gehalt von 50 (30) % Au nimmt daher zwar nicht für alle, aber doch für einige Eigenschaften eine Sonderstellung ein. — Bei den Platin-Palladiumlegierungen treffen die tiefsten Werte von $\varkappa$, λ und α bei 60 (45) % Platin zusammen. Die Kurve der Wasserstofflöslichkeit fällt, soweit die Messungen reichen, gleichmäßig ab. Es wäre möglich, daß zwischen 50 und 100 %, etwa bei 60 % Platin, die Löslichkeitskurve durch ein Minimum ginge. Versuche darüber würden nur bei Anwendung großer Mengen der sehr wertvollen Legierungen Aussicht auf Erfolg haben.

Ungewöhnlich ist das thermoelektrische Verhalten der Silber- und Goldlegierungen des Palladiums. Bis zu 80 % Gold und 70 % Silber sind sie, abweichend von der für Mischkristalle gültigen Regel, gegen reines Palladium negativ geladen. Ähnlich wie das Wasserstoffabsorptionsvermögen wird also auch die thermoelektrische Stellung des Palladiums durch die Auflösung von Gold und Silber gerade in der umgekehrten Richtung verschoben, wie man vermuten

[1] Berechnet man für 800° die elektrischen Leitfähigkeiten der Au-Pd-Legierungen unter der Voraussetzung, daß der Temperaturkoeffizient sich zwischen 0 und 800° nicht verändert, so erhält man eine Leitfähigkeitskonzentrationskurve, deren Minimum ebenfalls bei niedrigerem Goldgehalt liegt (etwa 20 % Gold). Man darf daraus aber nicht folgern, daß Leitfähigkeitsminimum und Löslichkeitsmaximum bei allen Temperaturen zusammenfallen. Denn nach der gleichen Berechnung für die Silberlegierungen hat bei 800° die Legierung mit 20 % Ag die kleinste Leitfähigkeit, während das größte Absorptionsvermögen für H_2 der Legierung mit 40 % Ag zukommt.

sollte. Die Platin-Palladiumlegierungen dagegen verhalten sich thermoelektrisch regelmäßig. — Es sei ferner darauf hingewiesen, daß das Silber den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes der Legierungen in ungewöhnlich hohem Maße herabsetzt. Während er in den Goldlegierungen auf nur 0.00096 sinkt, fällt er beim Silber auf 0.00003. Auch die für Mischkristalle charakteristischen Abweichungen vom WIEDEMANN-FRANZschen Gesetz sind bei den Silberlegierungen größer als gewöhnlich. Bei den reinen Metallen liegt der mit 10^7 multiplizierte Quotient $\frac{\text{Wärmeleitfähigkeit}}{\text{Elektrische Leitfähigkeit}}$ in den von JÄGER und DIESSELHORST[1] gewählten Einheiten in der Nähe von 70, bei den Gold- und Platinlegierungen des Palladiums steigt er auf 98 (bei 50 Gewichts-% der Zusatzmetalle), bei einem Silbergehalt von 40 Gewichts-% Ag aber auf 127. Die Gold- und besonders die Silberlegierungen des Palladiums nehmen somit in bezug auf andere Eigenschaften eine ähnliche Sonderstellung ein, wie hinsichtlich ihres Absorptionsvermögens für Wasserstoff. Wenn auch eine befriedigende Erklärung der hier obwaltenden Beziehungen noch nicht möglich ist, so ist doch sicher, daß es zwischen den elektrischen Eigenschaften der untersuchten Legierungen und ihrem Wasserstoffabsorptionsvermögen irgendeinen Zusammenhang geben muß. Elektronenvorgänge und Bindungsvermögen für Wasserstoff stehen in Verwandtschaft.

Zusammenfassung.

Untersucht wurde das Absorptionsvermögen von Legierungen des Goldes, Silbers und Platins mit Palladium für Wasserstoff zwischen 138 und 820° bei Wasserstoffdrucken von einer Atmosphäre und darunter. Die Gleichung für die Geschwindigkeit der Absorption und die Beziehung zwischen Gasdruck und absorbierter Menge bei konstanter Temperatur sind dieselben wie bei den reinen Wasserstoff absorbierenden Metallen. Alles spricht dafür, daß die untersuchten ternären Wasserstofflegierungen echte feste Lösungen sind. Betrachtet man das Palladium als das Lösungsmittel für Wasserstoff, so lassen sich die „Löslichkeitsänderungen“ durch die „Zusätze“ Gold, Silber und Platin in derselben Weise darstellen, wie es bei flüssigen Lösungen geschieht. Die reinen festen Zusatzmetalle verhalten sich gegen Wasserstoff verschieden: während das Gas in Silber und wahrscheinlich auch

[1] *Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **3** (1900), 269.

in Gold unlöslich ist, löst das Platin geringe Mengen Wasserstoff, doch kann sein Absorptionsvermögen gegen das des Palladiums vernachlässigt werden.

Für alle drei Legierungsreihen wurde übereinstimmend gefunden, daß die von der Gewichtseinheit einer Legierung gelösten Wasserstoffmengen bei gegebener Temperatur annähernd proportional der Quadratwurzel aus dem Gasdruck sind, und bei konstantem Wasserstoffdruck (insbesondere von einer Atmosphäre) mit steigender Temperatur abnehmen.[1]

Die unter gleichen Bedingungen des Drucks und der Temperatur aber bei wechselnder Konzentration des Zusatzmetalles gemessenen Absorptionswerte ergeben für die Gold- und Silberlegierungen einander ähnliche Kurven, die von denen der Platinlegierungen völlig verschieden sind.

1. Pt-Pd-Legierungen: wachsende Zusätze von Platin vermindern das Absorptionsvermögen des Palladiums bei allen Temperaturen (Fig. 10). Aus dem Bereich von 50—100% Pt liegen keine Messungen vor; vielleicht gibt es hier ein Minimum der Löslichkeit. — Je höher die Temperatur liegt, um so geringer ist die durch einen bestimmten Platinzusatz bewirkte relative Löslichkeitserniedrigung (Fig. 11). Bei konstanter Temperatur nimmt diese nicht proportional dem Platingehalt zu, sondern langsamer (Fig. 12).

2. Ag-Pd-Legierungen. Silberzusätze erhöhen zunächst die Löslichkeit des Wasserstoffs in Palladium sehr beträchtlich. Bei etwa 40% Silber erreicht die Löslichkeit bei allen Temperaturen ein Maximum und fällt dann bei weiter steigendem Silbergehalt sehr rasch ab (Fig. 7). — Ganz ähnlich verlaufen die Isothermen der relativen Löslichkeitsänderungen. Zwischen 50 und 70% Silber gehen sie bei allen Temperaturen in das Gebiet der Löslichkeitserniedrigung über (Fig. 8a). — Einen eigentümlichen Einfluß hat die Temperatur auf die durch einen Zusatz von 40—50% Silber bewirkte relative Löslichkeitserhöhung. Von 800° ausgehend, wächst diese mit fallender Temperatur bis etwa 270°, bei weiter sinkender Temperatur aber wird sie kleiner (Fig. 8). Durch Extrapolation ergibt sich, daß der gleiche Silbergehalt, der bei 270° die Löslichkeit des Wasserstoffs auf mehr als das vierfache erhöht, sie bei Zimmertemperatur herabsetzen müßte.

---

[1] Bei reinem Platin und der Legierung mit 50% Platin wächst die Löslichkeit mit steigender Temperatur.

3. Au-Pd-Legierungen. Auch Gold erhöht bis zu einem gewissen Gehalt die Löslichkeit des Wasserstoffs, jedoch in viel geringerem Maße als das Silber. Die Lage der Maxima ist abhängig von der Temperatur; die zugehörige Goldkonzentration ist um so niedriger, je höher die Temperatur liegt. Bei 827° erniedrigt jeder Goldzusatz die Löslichkeit (Fig. 3). — Die Isothermen der relativen Löslichkeitsänderung haben bis 620° aufwärts ebenfalls ein Maximum. Sie schneiden die Nullinie um so früher, je höher die Temperatur ist. Die Kurve für 827° verläuft völlig im Gebiet der Löslichkeitserniedrigung (Fig. 5). — Ein gegebener Goldzusatz erhöht zwischen 830 und 220° die Löslichkeit des Wasserstoffs relativ um so mehr (oder erniedrigt sie um so weniger), je tiefer die Temperatur liegt (Fig. 4). Unterhalb 220° aber sinkt vielleicht die relative Löslichkeitszunahme mit fallender Temperatur wie bei den Silberlegierungen. Damit würde die von Berry gefundene Tatsache in Einklang stehen, daß aus Gold-Palladiumlegierungen hergestellte Kathoden bei Zimmertemperatur ein mit steigendem Goldgehalt regelmäßig abnehmendes Absorptionsvermögen für elektrolytisch entladenen Wasserstoff zeigen.

Die Kurven für die Abhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften der untersuchten Legierungen von der Konzentration des Zusatzmetalles sind den entsprechenden Kurven der Wasserstoffabsorption in vieler Hinsicht ähnlich. Die Gold- und noch mehr die Silberlegierungen des Palladiums sind nicht nur durch ihr unerwartet hohes Absorptionsvermögen für Wasserstoff sondern auch durch ungewöhnliches elektrisches Verhalten ausgezeichnet.

Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig, den 15. Mai 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Mai 1915.

Instabiles Chromioxyd;

Verbesserung einer früheren Untersuchung über die Wärmetönung beim Schmelzen von Chrom- und Aluminiumoxyd mit Natriumperoxyd.

Von W. G. Mixter.[1]

In einer früheren Untersuchung[1] wurde angegeben, daß die Wärmetönung bei der Reaktion von 1 g amorphem Chromioxyd mit Natriumperoxyd 867 und 878 cal. beträgt. Es ist jedoch bei der Berechnung dieser Zahlen leider ein Fehler vorgekommen und die richtigen Zahlen sind 712 und 722 cal. Eine neue Bestimmung (Versuch 1) ergab 726 cal.; der Mittelwert ist 720 cal. Für die Reaktion von 1 g-Mol. Chromioxyd mit Natriumperoxyd ergibt sich dann 109400 cal.

Das bei all diesen Bestimmungen benutzte Oxyd war hergestellt durch Erhitzen des Hydroxyds auf einem Gebläse. Im wesentlichen derselbe Wert ergab sich für das kristallisierte Oxyd.[3] Da die Zahlen gleich waren, so mag das geglühte, scheinbar amorphe Oxyd in Wirklichkeit kristallinisch sein, denn die Bildungswärme einer kristallinischen Verbindung ist im allgemeinen höher als die einer amorphen Verbindung. Professor Hastings fand jedoch bei einer sehr sorgfältigen mikroskopischen Untersuchung keine Andeutung von Kristallen bei einem Oxyd, das durch Erhitzen des Hydroxydes hergestellt war. Ob nun ein solches Oxyd aus ultramikroskopischen Kristallen besteht oder nicht, es ist jedenfalls als dasselbe Polymere wie die kristallisierte Form zu betrachten, da beide, wie später gezeigt werden wird, als Kondensationsprodukte einer instabilen Form des Chromioxyds zu betrachten sind. Wie Moissan[4] angibt, oxydiert sich Chromioxyd, welches nicht geglüht ist, unterhalb Rotglut in Luft und Sauerstoff, während das ge-

---

[1] Aus *Amer. Journ. sci* (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

[2] *Amer. Journ. sci* (Sill) **26** (1908), 125.

[3] l. c.

[4] *Ann. chim. phys.* [5] **21**, 199.

glühte Oxyd sich nicht so verhält. Es ist seit langer Zeit bekannt, daß Chromihydroxyd beim Erhitzen verglimmt, d. h. es wird plötzlich heißer als seine Umgebung. ENDELL und RIEKE[1] haben das Verglimmen einiger Hydroxyde untersucht und fanden dabei, wenn die Temperatur in der Minute um 80° gesteigert wird: „Chromoxydgel, heiß gefällt, zeigt eine bei 500° einsetzende und sich bis 610° hinziehende Wärmetönung und Verglimmen. Der Vorgang der Wärmeabgabe ist irreversibel und entspricht einer gewissen Kornvergrößerung". Es existiert demnach ein stabiles und ein instabiles Chromioxyd. Die beiden Formen unterscheiden sich auch in ihrer Bildungswärme, wie später gezeigt werden soll.

Das bei dieser Untersuchung benutzte Chromihydroxyd stammte von Kahlbaum und befand sich bereits einige Zeit im Laboratorium. Es war frei von Chlorid und Sulfat, enthielt aber etwas Ammoniak und beträchtliche Mengen Kohlendioxyd. JOWITSCHITSCH[2] hat gefunden, daß Chromihydroxyd dieses aus der Luft absorbiert. Alle Versuche, das Chromihydroxyd bei Temperaturen zu entwässern, bei denen es nicht verglimmt oder in das stabile Oxyd übergeht, schlugen fehl, weil dann das Wasser oder das Kohlendioxyd nicht völlig ausgetrieben wurde. Man erhitzte Chromihydroxyd einen Tag lang bei 320° und pumpte dabei Dämpfe und Gase ab. Das Produkt enthielt 92% Cr_2O_3. Nach Erhitzung bei gewöhnlichem Druck auf etwa 420° während 3 Stunden in einem Wasserstoffstrom zur Verhütung der Oxydation, hatte es 94.1%. Dies Produkt ist bezeichnet als *A*. Eine andere Menge Chromihydroxyd, die einen Tag in Wasserstoff auf etwa 420° erhitzt war (die Temperatur mag gelegentlich etwas höher gewesen sein), enthielt noch 3.4% Wasser und Kohlendioxyd. Dies Präparat (*B*) war dunkel olivengrün. Sowohl *A* wie *B* verglimmten beim Erhitzen in einem geschlossenen Rohr, aber das Verglimmen erstreckte sich nicht durch die Masse, wenn diese nur an einem Ende erhitzt wurde und nicht durch und durch mäßig heiß war. *B* wurde bei einer Temperatur, die zur Herbeiführung des Verglimmens nicht ausreichte, rotglühend, wenn man einen schnellen Sauerstoffstrom durch das Rohr leitet. Die Oxydationswärme reichte aus, um die instabile olivengrüne Substanz in das stabile grüne Oxyd zu verwandeln; das zuerst gebildete höhere Oxyd

---

[1] *Centralbl. f. Min. u. Geol.* (1914), 246, Berlin, zit. nach d. Ref. aus *Chem. Centrbl.* **1914** I, S. 1991.

[2] *C. R.* **158**, 872; *Chem. Centrbl.* **1914** I, S. 1635.

gab Sauerstoff ab. Ein anderer Teil des Chromihydroxydes wurde zwei Tage in der beschriebenen Weise erhitzt und gab ein Produkt *C*, das *B* ähnlich war. Es verlor 3.4% beim Erhitzen. Ein Teil von *C* wurde sodann einen weiteren Tag auf etwa 400° in Wasserstoff erhitzt. Über Nacht mag die Temperatur des elektrischen Ofens etwas höher gewesen sein. Die olivengrüne Färbung hatte sich in hellgrün verwandelt. Beim Erhitzen oxydierte sich das Produkt nicht, auch verglimmte es nicht; beim starken Glühen verlor es 1.3%. 1 g gab beim Schmelzen mit Natriumperoxyd 687 cal. Dies ist ungefähr die Wärmetönung des geglühten Cr_2O_3. Augenscheinlich wird das instabile Oxyd durch längeres Erhitzen bei einer Temperatur unterhalb derjenigen, bei welcher Verglimmen eintritt, in das stabile Oxyd verwandelt. Die folgenden Versuche bestätigen diese Vermutung. Ein Teil des Oxydes *C* wurde in eine Kugel mit kapillarem Hals gebracht und allmählich in einem Luftbad auf etwa 500° in einem Glasgefäß erhitzt. Man beobachtete kein Verglimmen und das Oxyd wurde hellgrün. Man fand auch, daß *C* nicht verglimmte, wenn man es in einen Platintiegel warf, der sich etwas unter schwacher Rotglut befand; es oxydierte sich dann und wurde schwarz.

Tabelle 1.

	1	2	3	4	5
Cr_2O_3 geglüht	7.258				
„ m. 5.9% $H_2O + CO_2$.		7.784			
„ „ 3.4% $H_2O + CO_2$.			7.300	7.179	7.009
„ unverbund. i. d. Schmelze	0.066	0.0	0.030	0.044	0.043
„ verbunden i. d. Schmelze (a)	7.192	7.784	7.270	7.135	6.966
Lampenruß	0.778	0.504	0.507	0.480	0.471
Na_2O_2	27.	23.	24.	25.	21.
Wasserwert d. Systemes . . .	4128	4198	4138	4132	4132
Temperaturintervall	3.276	2.996	2.816	2.733	2.694
Wärmetönung, beobachtet . .	13523	12577	11652	11292	11132
„ v. Ruß	−8273	−5360	−5392	−5100	−5010
„ v. Eisendraht .	−30	−40	−30	−40	−20
„ v. Cr_2O_3 (*b*) . .	5220	7177	6230	6152	6102
„ v. 1 g Cr_2O_3 *b*/*a*	726	922	857	862	876

Präparat *A* benutzte man für Versuch 2, Tabelle 1, *B* für 3 und 4 und *C* für 5.[1] Alle enthielten Wasser und Kohlendioxyd, wo-

[1] Der für diese Versuche benutzte Lampenruß war fast frei von Asche. Er wurde 3 Stunden auf etwa 1100° erhitzt. Jeden Teil, den man für ein kalorimetrisches Experiment benutzte, erhitzte man auf schwache Rotglut und kühlte ihn dann in einem Exsikkator. Bestimmungen der Wärmetönung von Lampenruß beim Schmelzen mit Natriumperoxyd gaben 10638, 10636 und 10635, im Mittel 10636 cal. für 1 g Lampenruß. Die Oxydation war vollständig.

durch die Schmelzwärme beeinflußt wurde. Der Einfluß des gebundenen Wassers z. B. ist der des freien Wassers, vermindert um die Verbindungswärme von Wasser mit Chromioxyd. Beim Schmelzen mit Natriumperoxyd vereinigt sich das Wasser mit dem gebildeten Natriumoxyd. Für 18 g freies Wasser beträgt die Wärmetönung 36000 cal. oder 2000 cal. für 1 g. Für 1 g Kohlendioxyd ist die Wärmetönung 1700 cal. Die Wärmetönung dieser beiden Stoffe in Verbindung mit Chromioxyd ist unbekannt, aber gering; sie kann zu 1500 cal. angenommen werden. Da das Chromioxyd nur kleine Mengen Wasser und Kohlendioxyd enthielt, so kann ein Fehler in der angenommenen Wärmetönung für den beim Chromioxyd gefundenen Wert nur einen geringen Unterschied bedingen. 1 g der bei Versuch 2 benutzten Substanz enthielt 0.059 g Wasser und Kohlendioxyd und 1500 cal. $\times$ 0.059 = 88. Die beobachtete Wärmetönung des Stoffes ist 922 cal. und $(922 - 88) \div 0.941 = 886$. Aus 865 cal., dem Mittel der Versuche 3, 4 und 5, wird 843 cal. abgeleitet. Der Mittelwert von 886 und 843 beträgt 865 für die Reaktionswärme von 1 g des instabilen Chromioxydes bei Reaktion mit Natriumperoxyd. Dies ist ein angenäherter Wert, der sehr wahrscheinlich zu niedrig ist, da das benutzte Oxyd etwas stabiles Oxyd enthalten haben mag. In der früheren Mitteilung hatte man 52.1 für das Atomgewicht von Chrom angenommen, während man für die Ableitung der folgenden Werte 52.0 benutzte.

$$2Cr + 3O = Cr_2O_3 \text{ (krist.)} + 267000 \text{ cal.}$$
$$2Cr + 3O = Cr_2O_3 \text{ (stab., amorph.?)} + 266000 \text{ cal.}$$
$$2Cr + 3O = Cr_2O_3 \text{ (instabil.)} + 243000 \text{ cal.}$$

Bei neuen Bestimmungen der Wärmetönung beim Schmelzen von Aluminiumoxyd mit Natriumperoxyd erhielt man höhere Werte als vor 6 Jahren.[1] Der Unterschied besteht im wesentlichen bei den beiden Versuchsreihen in einer verschiedenen Abgabe von Sauerstoff aus den Schmelzen. Bei den ersten Versuchen wurde eine solche Abgabe von Sauerstoff kaum oder nur in unbedeutendem Maße beobachtet, während bei den neueren Versuchen das Wärmeäquivalent des freigemachten Sauerstoffs in einigen Fällen über 100 cal. für 1 g Aluminiumoxyd betrug. Es ist wahrscheinlich, daß auch bei den früheren Untersuchungen Sauerstoff freigemacht wurde, denn nur bei einem von 5 Versuchen bestimmte man den Druck in der Bombe

[1] l. c.

nach der Verbrennung und fand dabei eine geringe Zunahme. Sehr wahrscheinlich hatte die Bombe unter dem Druck nicht dicht gehalten. Bei den neueren Versuchen stand die Bombe mit einer umgekehrten, mit Wasser gefüllten Flasche in Verbindung, in die das entwickelte Gas eintrat. Wasserfreies Aluminiumoxyd wurde hergestellt durch 15 Minuten langes Erhitzen des Hydroxydes über der Gebläselampe. Aluminiumoxyd mit 1.7% Wasser erhielt man durch 24stündiges Erhitzen des Hydroxydes auf ungefähr 500°. Das Präparat erlitt auf dem Gebläse einen Verlust von 1.7%, der als Wasser betrachtet wurde. Das kristallisierte Aluminiumoxyd war Korund. Die Versuchsdaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Der Mittelwert der Versuche 1 bis 5 für amorphes Aluminiumoxyd beträgt 539 cal. oder 55100 cal. für 1 g-Mol. bei Verbindung mit Natriumoxyd. Dieser Wert darf nur als Näherungswert betrachtet werden, da die Ergebnisse, aus

Tabelle 2.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Al_2O_3 (amorph)	5.102	5.147	5.287	5.243	5.330	5.222	5.125	g 4.998
Al_2O_3 (krist.)		0.080	0.100	0.153	0.073	1.984	0.058	0.008
Al_2O_3 (1.7% H_2O)		5.067	5.187	5.09	5.257	3.238	5.067	4.99
Al_2O_3 unverb. i. d. Schmelze	0.0			2.000	2.000	2.000		
Al_2O_3 gebunden in der Schmelze	5.102	1.251	1.264				1.328	1.297
S		29.	28.	29.	26.	24.	30.	24.
C (Lampenruß)	1.275	4204	4174	4168	4184	4155	4155	4179
Na_2O_2	25.	3.714	3.764	3.128	3.109	2.913	3.988	3.900° cal.
Wasserwert des Systemes	4215	15614	15711	13038	13008	12104	16571	16298
Temperaturintervall	3.717	− 13306	− 13444	− 10520	− 10520	− 10520	− 14125	− 13795
Wärmetönung	15664	− 40	− 40	− 40	− 30	− 50	− 40	− 40
„ von S oder C	− 13562	+ 631	+ 647	+ 238	+ 278	0	+ 614	+ 493
„ „ Fe	− 40	2899	2874	2716	2736	1534	3020	2956
„ „ O_2 entwickelt	+ 575	572	554	534	520	474	596	592
„ „ Al_2O_3	2637							
„ „ 1 gm. Al_2O_3	517							

denen er abgeleitet wurde, erhebliche Abweichungen zeigen. Da sowohl Ortho- als auch Meta-Aluminate vorhanden sind, so ist es möglich, daß bei den verschiedenen Verbrennungen nicht dieselben Produkte entstanden sind. Eine Bestimmung mit Korund lieferte die Zahl 48000 cal. Der Mittelwert der Versuche 7 und 8 ist 594 cal. ohne Korrektion für den Gehalt an 1.7% Wasser. Dieser Wert zeigt, daß Aluminiumoxyd, welches bei 500° fast entwässert wurde, bei höheren Temperaturen sich polymerisiert.

New Haven, Sheffield Chem. Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Februar 1915.

Über die Reaktion zwischen Kobaltoxydul und Zinndioxyd bei hohen Temperaturen.

Von J. Arvid Hedvall.

Genau nach denselben Methoden, die bei den von mir vorher[1] untersuchten Oxyd-Systemen angewandt worden sind, habe ich in vorliegender Arbeit das System $CoO+SnO_2$ studiert.

$CoO + SnO_2$.[2]

SnO_2 kristallisiert im allgemeinen quadratisch.[3] Rhombische und hexagonale Formen sind überdies von Daubrée[4] bzw. Lévy und Bourgeois[5] beobachtet worden. — SnO_2 stellt das einzige gegen starke Erhitzung beständige Oxyd des Zinns dar. Nach Cussak[6] schmilzt es bei 1127° C. — Gegen wässerige Lösungen von Säuren und Alkalien ist das geglühte SnO_2 sehr beständig. Nach einer Angabe von Arnold[7] soll aber auch stark geglühtes SnO_2 in sehr konzentrierter HCl ein wenig löslich sein. Bei meinen analytischen Arbeiten habe ich mit den angewandten Säurekonzentrationen kein Lösen bemerken können.

SnO_2 tritt gegen basische Oxyde als Säure auf und bildet dank seinem Kondensierungsvermögen eine ganze Reihe von verschiedenen Stannaten. Wasserfreie und glühbeständige Verbindungen zwischen den Metallen und Zinnsäure scheinen aber zumeist nicht dargestellt worden zu sein. Es scheint mir, als ob nach der von mir angewandten Methode in dieser Hinsicht einige zuvor nicht beschriebene chemische Verbindungen dieser Art ziemlich leicht zu erhalten sein sollten.

In der Lötrohranalyse war es schon lange bekannt, daß Verwechslungen zwischen Zinn und Zink dadurch möglich waren, daß

---

[1] Hedvall, *Z. anorg. Chem.* **86** (1914), 201 u. 296.
[2] Hedvall, *Arkiv f. Kemi usw.* **5** (1914), Nr. 18.
[3] Gmelin-Kraut, **4**: **1**, 273.
[4] *Ann. Min.* **16** (1849), 137.
[5] *Compt. rend.* **94** (1882), 1365.
[6] *C.-B.* **1899**, 799.
[7] *J. B.* **1879**, 285.

die mit Kobaltnitratlösung erzeugte grüne Farbe auch unter Vorhandensein von SnO_2 gebildet wurde. Berzelius scheint dieser Färbung, die er jedoch dem Folgenden nach gekannt haben muß, keine Bedeutung als Lötrohrreaktion zugeschrieben zu haben, denn in seiner „Anwendung des Lötrohrs" wird dieselbe nicht beschrieben. Nach Plattner[1] aber nehmen SnO_2-haltige Präparate bei dem gewöhnlichen Lötrohrverfahren mit Kobaltnitratlösung „eine blaugrüne Farbe an, die erst nach völliger Abkühlung richtig gesehen werden kann".

Die Verhältnisse liegen im vorliegenden Falle vollkommen ähnlich wie bei den vorher beschriebenen Lötrohrreaktionsfarben. Sie wurden von den Fachleuten als Farbstoffe angewandt, aber die Chemiker widmeten ihnen keine Aufmerksamkeit.

Die bei der Glühung von CoO mit SnO_2 erzeugte grünblaue Substanz hat, mit gewissen anderen Stoffen gemischt, einmal als „Bleu céleste", „Coelin" oder „Coeruleum" in der Farbentechnik eine ziemlich bedeutende Rolle gespielt.

In der Literatur kommen jedoch Angaben über diesen Körper nur in geringer Anzahl vor. Einige von diesen seien hier angeführt:

„Unter dem Namen „Coeruleum" wird von dem englischen Hause Rowney & Comp. eine hellblaue Farbe für Öl- und Aquarellmalerei in den Handel gebracht, welche sich im Lichte und in unreiner Luft nicht verändert. Es wird von Alkalien wenig angegriffen, von Säuren leicht gelöst.

Es besteht aus:

Zinnoxyd	49.66
Kobaltoxydul	18.66
Gips und Kieselsäure	37.68

und ist also zinnsaures Kobaltoxydul mit Zinnoxyd und Gips gemengt"[2], und: „*Es ist zinnsaures Kobaltoxydul* [$SnO_2 \cdot CoO$][3] — — — —". In Michaelis' Handbuch[4] wird Coeruleum als „Kobaltoxydul-Zinnoxyd [$CoO \cdot 4\,SnO_2$]" beschrieben. Meines Wissens ist die Formel und der chemische Name — zinnsaures Kobaltoxydul — durch Analysen nicht bestätigt worden.

---

[1] Probierkunst, 159.

[2] *J. pr. Chem.* **85** (1862), 319.

[3] Wagner, Chemische Technologie 39; Kursivierung von mir.

[4] Lehrbuch d. anorg. Chemie, **4**, 943.

Wahrscheinlich sollte sich ein Stannat bilden, und es mußte zunächst also entschieden werden, ob bei höheren Temperaturen [etwa 1100° bzw. 1300° C] ein oder mehrere Stannate von Kobalt beständig sind, und welchen Typus sie repräsentieren. Um die obwaltenden Verhältnisse ins Klare zu bringen, wurden also folgende Massen geglüht und analysiert: bei 1100° C [B-Reihe] B1 und 2B und bei ca. 1300° C [R-Reihe]: R5, R1, 2R und 3R.[1] Als Flußmittel wurde Kaliumchlorid angewandt, nachdem gefunden worden war, daß es keine chemische Einwirkung ausübte.

Einige vorläufige qualitative Versuche zeigten, daß sich bei der Glühung ein schwarzgrünes Produkt gebildet hatte. Von verdünnter, heißer Salzsäure wurde die grüne Substanz schnell zerstört, und es blieb ein grauweißer Körper [SnO_2] in wechselnden Mengen je nach der Zusammensetzung der Ursprungsmasse zurück. Wenn diese $2CoO \cdot 1SnO_2$ [2R, 2B bzw.] entsprach, wurde aber alles gelöst. Wenn die Proportionen der Komponenten $1CoO \cdot 1SnO_2$ [R1, B1 bzw.] waren, wurde indessen ein großer Rest von ungelöstem weißem SnO_2 beobachtet. Es ist nicht möglich gewesen, ein Reagens ausfindig zu machen, um einen Überschuß an CoO von der grünen Substanz zu trennen. Daher konnten nur jene Massen chemisch analysiert werden, die auf $2CoO \geqq 1SnO_2$ enthielten. Die übrigen sind mikroskopisch untersucht worden, und in den aus ihnen angefertigten Pulverpräparaten habe ich bei sehr starker Vergrößerung einen mit dem CoO-Gehalt stetig wachsenden Überschuß an freien Kobaltoxydulkristallen feststellen können. Schon diese Versuche machen es also wahrscheinlich, daß kein Metastannat von Kobalt, sondern das Orthostannat — Co_2SnO_4 — bei diesen hohen Temperaturen gebildet wird. Keine höhere Oxydationsstufe des Kobalts als die zweiwertige konnte in den Glühprodukten nachgewiesen werden.

Analysemethoden.

Um das Kobalt vom Zinn zu trennen, habe ich folgendes Verfahren angewandt.[2] Die vom KCl befreite Substanz wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme behandelt. Das Stannat geht dabei in Lösung, und das überschüssige SnO_2 bleibt zurück. Dieses wird abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und gewogen [in den Analysetabellen als freies SnO_2 bezeichnet]. Die schwach

[1] Über die Bezeichnungen vgl. *Z. anorg. Chem.* **86**, 201 ff. u. 296 ff.

[1] Classen, *Anal. Chemie* I, 167.

salzsaure Lösung wird stark verdünnt, bis zum Kochen erhitzt und mit Natriumsulfatlösung versetzt. Dabei fällt die Zinnsäure aus und ist nach etwa einer halben Stunde zu Boden gesunken. Nun wird durch ein Schleicher & Schüll-Filter (Blauband 589) gegossen, nachdem ein paarmal mit 1%iger Ammonsulfatlösung dekantiert und gewaschen worden ist. Danach wird das Filtrat zur Trockne eingeengt, die noch vorhandene Zinnsäure nach Auflösung und Verdünnen gefällt und zusammen mit dem ersten Filterrückstand getrocknet und geglüht und als SnO_2 gewogen. Ziemlich große Mengen von Co werden unvermeidlich von der Zinnsäure mitgerissen; diese werden aus dem Glührückstand mittels Salpetersäure entfernt und mit der Kobaltlösung vereinigt. Das Kobalt wird aus dieser mit Brom und Kalilauge gefällt und als metallisches Kobalt gewogen. Diese Methode ist ziemlich zeitraubend und liefert leider keine ganz guten Werte; jedenfalls ist sie aber genauer als die übrigen von mir geprüften Methoden der Co-Sn-Trennung. Ich habe es nicht für nötig gehalten, in allen Fällen sowohl Sn als auch Co zu bestimmen, da, nachdem gefunden war, daß die Substanz nur aus SnO_2 und CoO besteht, jene Analysen, wo nur der SnO_2-Gehalt ermittelt worden ist, ebenso zuverlässig und eindeutig sind wie die vollständigen.

Glühprodukte aus der R-Reihe.

R 5. 1. 0.8832 g gaben 0.6813 g freies SnO_2, ...
0.8832—0.6813 =
0.2019 g Stannat „ 0.1005 g $SnO_2 = 49.78\%$.

2. 0.8092 g „ 0.6307 g freies SnO_2,
0.1785 g Stannat „ 0.0889 g $SnO_2 = 49.80\%$.

3. 0.8728 g „ 0.6735 g freies SnO_2,
0.1993 g Stannat „ 0.0787 g Co. $CoO = 50.20\%$.

Ber. f. Co_2SnO_4: $CoO = 49.83\%$, $SnO_2 = 50.17\%$.

R 1. 1. 0.3273 g gaben 0.0905 g freies SnO_2,
0.2368 g Stannat „ 0.1198 g $SnO_2 = 50.59\%$,

2. 0.2782 g „ 0.0685 g freies SnO_2.
0.2097 g Stannat „ 0.1054 g $SnO_2 = 50.26\%$.
„ 0.0830 g Co. $CoO = 50.32\%$.

2 R.

Etwa 1.5% überschüssiges SnO_2 wurde zu dieser Ausgangsmasse hinzugesetzt, um alles CoO sicher zu binden. Das vom Flußmittel

befreite Produkt zeigte im Mikroskop kleine, grüne Körner mit einem geringen Überschuß an SnO_2.

1. 0.2863 g gaben 0.0046 g freies $SnO_2 = 1.61\,\%$.
2. 0.2333 g „ 0.0046 g „ $SnO_2 = 1.97\,\%$.

Hieraus erhellt, daß aus 2R eine einheitliche Substanz erhalten wird, und zwar dieselbe wie aus den anderen Massen, Kobaltoorthostannat.

3 R.

Diese Masse zeigte unter dem Mikroskop eine dem Überschuß an CoO entsprechende Menge freier Kobaltoxydulkristalle.

Die oben angeführten Analysen sind an den im Porzellanofen bei ca. 1300° C erhitzten Massen angestellt worden; die folgenden beziehen sich auf diejenigen, welche im Gebläseofen bei etwa 1100° C dargestellt wurden.

Glühprodukte aus der B-Reihe.

B 1. 0.2563 g gaben 0.0826 g freies SnO_2,
0.1737 g Stannat „ 0.0864 g $SnO_2 = 49.74\,\%$.
„ 0.0688 g Co. $CoO = 50.35\,\%$.
Ber. f. Co_2SnO_4: $CoO = 49.83\,\%$, $SnO_2 = 50.17\,\%$.

2 B.

Das Glühprodukt erwies sich unter dem Mikroskop als nur durch sehr geringe Mengen SnO_2 verunreinigt, die vor der Analyse in gewöhnlicher Weise entfernt wurden.

1. 0.2306 g Stannat gaben 0.1151 g $SnO_2 = 49.91\,\%$.
2. 0.2400 g „ „ 0.1199 g $SnO_2 = 49.96\,\%$.

Das Co wurde nicht bestimmt.

Aus Obigem geht also hervor, daß aus den verschiedensten Ausgangsmassen als Reaktionsprodukt in beiden Temperaturreihen eine chemische Verbindung — Co_2SnO_4 gebildet wird.

Das Kobaltoorthostannat wird leicht von Säuren angegriffen (konz. H_2SO_4 löst aber selbst in der Hitze sehr langsam), von Alkalien aber viel schwerer. Es ist nicht gelungen, die Verbindung in größeren Kristallen darzustellen. Die Kristalle sind zu klein, um kristallographisch bestimmt werden zu können. Sie sind, soweit ich habe finden können, nicht doppeltbrechend.

Das spez. Gewicht ist in Benzol bei 18° C bestimmt worden und beträgt 6.30. — Die reine Verbindung ist schwarzgrün und kann nach Baumanns Farbentonkarte als Gbb. 1034[1] charakterisiert werden. Die Farbe ist also nicht rein grün, sondern vielmehr grünblau. Wenn sie mit Weiß verdünnt wird, kommt mehr und mehr das Blaue zum Vorschein. Wir haben oben gesehen, daß dem technischen Produkt Coeruleum oder Bleu céleste große Mengen freier Zinnsäure und Kieselsäure beigemischt waren. Die Anwesenheit der letzteren erzeugt natürlich überdies durch die Bildung von Co_2SiO_4 einen blauen Farbenton.

Aus der Mitteilung betreffs Coeruleum in Wagners „Chemische Technologie" geht deutlich hervor, daß der färbende Bestandteil jenes Farbstoffs als $CoSnO_3$, also als Kobaltmetastannat, aufgefaßt wurde. Aus der vorliegenden Untersuchung erbellt, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß das Kobaltorthostannat diese Rolle spielt.

Kobaltmetastannat und seine Umwandlung bei höheren Temperaturen.

Metastannate der verschiedenen Metalle werden durch Fällung der betreffenden Metallösungen mit einer Lösung von K_2SnO_3 dargestellt. Nach dieser Methode hat Ditte[2] Metastannate von dem Typus $Me^{II}SnO_3$ von Ca, Ni, Co, Ag und Cu hergestellt. Er schreibt an derselben Stelle: „Les cristaux soumis à l'action de la chaleur changent de couleur, perdent leur eau et avec elle leur solubilité à froid dans les acides. Le sel anhydre qui reste est attaqué à chaud par l'acide nitrique qui enlève la base et laisse du bioxyde d'étain insoluble comme résidu."

Berzelius veröffentlichte schon 1812[3] in einer Abhandlung über die Oxyde des Zinnes u. a. ein Verfahren zur Darstellung einiger Metallstannate. Er bediente sich einer Lösung von K_2SnO_3 als Fällungsmittel und bekam dabei (S. 302) mit Kobaltnitratlösung „einen bläulichen Niederschlag, der durch Abwaschen mit kochendem Wasser rötlich, getrocknet dunkelbraun und glasig wurde. Zu feinem Pulver gerieben war er

[1] Dieser Nuance entspricht eigentlich eine Substanz: $1\,CoO.1\,SnO_2$. Um die Farbe der reinen Verbindung zu erhalten, muß jener Nuance etwas mehr Schwarz beigemischt werden.

[2] *Compt. rend.* **96** (1883), 701.

[3] *Schweiggers Journal* **6** (1812), 284.

fleischfarben; im Glühen gab er Wasser und wurde schwarz. Im Weißglühfeuer wurde er hellblau. — — —" Wahrscheinlich hat BERZELIUS in dieser Weise dasselbe Stannat — $CoSnO_3 \cdot 6H_2O$ — wie oben DITTE erhalten. Beide haben auch die Veränderungen des Salzes nach der Glühung wahrgenommen, aber nicht näher untersucht.

Nach derselben Methode wie BERZELIUS habe ich das Stannat von Kobalt als eine rotweiße, amorphe Fällung erhalten, deren Farbe während des Trocknens durch Fleischrot und Rubinrot in Schwarz übergeht. Die Substanz ist nach kurzem Rotglühen grün und wird noch stärker erhitzt grünblau. Unter dem Mikroskop erscheint die stark geglühte Substanz als kleine grüne Kristalle von demselben Aussehen wie die Orthostannatkristalle, mit einer sehr großen beigemengten Menge von freiem SnO_2. Diese Substanz wurde mit heißem Wasser gut gewaschen und analysiert.

0.6279 g		gaben	0.5091 g	freies SnO_2,
0.1188 g	Stannat	„	0.0592 g	$SnO_2 = 49.83\,\%$.

Ber. f. Co_2SnO_4: $CoO = 49.83\,\%$. $SnO_2 = 50.17\,\%$.

Das bei niedrigeren Temperaturen beständige Metastannat geht also bei starker Erhitzung in Orthostannat über. Die hellgrünblaue Farbe rührt von den großen Mengen von freiem, weißem SnO_2 her, und ohne Zweifel stammen auch die, im oben angeführten Zitat von DITTE beobachteten, ungelöst gebliebenen Mengen von SnO_2 nicht von der nach der Glühung gebundenen Zinnsäure her, sondern vielmehr von der damals im Überschuß vorhandenen.

Uppsala, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Mai 1915.

Die Kristalle als Molekülverbindungen.

Von Paul Pfeiffer.

Durch die grundlegenden Arbeiten von Laue[1] und W. L. und W. H. Bragg[2] hat die Raumgittertheorie der Kristalle eine sichere experimentelle Grundlage erhalten. Wir sind jetzt in der Lage die gegenseitige Gruppierung der Atome in den Kristallen für einfachere Fälle mit großer Sicherheit anzugeben.

Von Elementen ist bisher nur der Kohlenstoff und zwar in Form des Diamanten eingehend untersucht worden. Bekanntlich haben W. L. und W. H. Bragg das überraschende Resultat gewonnen, daß beim Diamanten der Aufbau derart erfolgt, daß jedes einzelne Kohlenstoffatom räumlich symmetrisch von vier anderen umgeben ist. Es lag nun nahe, anzunehmen, daß die kristallographischen Kräfte, die den Zusammenhalt und die bestimmte gegenseitige Lagerung der Atome im Diamant bedingen, mit unseren Valenzkräften übereinstimmen. Dieser Schluß ist in der Tat gezogen worden.

Im Folgenden soll nun gezeigt werden, daß zum Verständnis des Aufbaus der Kristalle chemischer Verbindungen unsere Valenzvorstellungen ebenfalls ausreichen, wenn wir nur außer den Hauptvalenzkräften noch die Wernerschen Nebenvalenzkräfte zu Hilfe nehmen. Das Schlußergebnis unserer Betrachtungen wird sein, daß sich die Kristalle chemischer Verbindungen direkt an die sog. „Molekülverbindungen" anschließen. Man kann die Molekülverbindungen, insbesondere diejenigen, welche sich aus gleichen Molekülen aufbauen, geradezu als Übergangsglieder zwischen den gewöhnlichen Valenzverbindungen (Verbindungen erster Ordnung) im gasförmigen

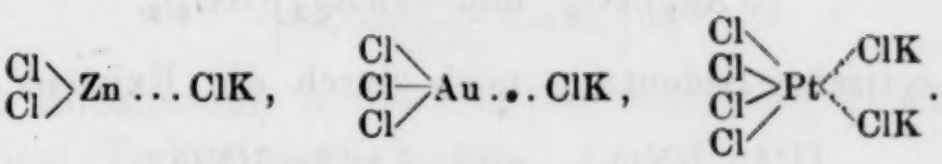
[1] Friedrich, Knipping u. Laue, *Ann. d. Phys.* **41** (1913), 971. — M. v. Laue u. J. Steph. van der Lingen, *Physik. Zeitschr.* **15** (1914), 75. — M. v. Laue u. F. Tank, *Verh. d. Deutschen phys. Ges.* 1914; *Ann. d. Phys.* **41** (1913), 1003. — M. v. Laue, *Ann. d. Phys.* **4** (1913), 1561; „Universität Zürich", Festgabe zur Einweihung der Neubauten **1914**, Abt. VII, S. 203.

[2] W. L. Bragg, *Proc. Soc. Cambridge Phil. Soc.* **17** (1913), 43.. — W. H. und W. L. Bragg, *Proc. Royal Soc.* **1913**, S. 88 u. 428 usw. — *Z. anorg. Chem.* **90** [1914], 153, 169, 182, 185, 219, 235, 246, 270, 277.

bzw. gelösten Zustand und den Kristallen chemischer Verbindungen auffassen.

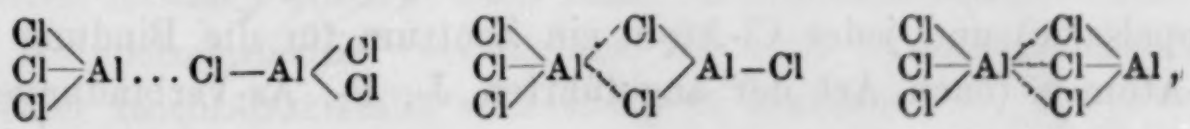
Als Beispiel unserer theoretischen Untersuchung wählen wir das Kochsalz. W. L. und W. H. Bragg haben gezeigt, daß der Kochsalzkristall derart aufgebaut ist, daß in Würfelecken abwechselnd ein Na-Atom und ein Cl-Atom sitzen. Baut man sich nun mit Hilfe unserer gewöhnlichen stereochemischen Atommodelle einen Teil eines Kochsalzkristalles auf, so erhält man das überraschende Ergebnis, daß die Braggsche Auffassung die Tatsache in sich schließt, daß im Kochsalzkristall jedes einzelne Na-Atom räumlich symmetrisch von sechs Cl-Atomen und jedes Cl-Atom räumlich symmetrisch von sechs Na-Atomen umgeben ist, daß wir also symmetrisch- oktaedrische Gruppierung der Na- und Cl-Atome umeinander haben.

Um uns diesen Aufbau des Kochsalzkristalles chemisch verständlich zu machen, gehen wir von der modernen Theorie der Doppelsalze aus. Nach dieser Theorie treten zwei Metallhalogenide derart zusammen, daß sich die Halogenatome des einen Halogenids mit ihren Nebenvalenzen an das Metallatom des zweiten Halogenids binden, wobei das negativere Metallatom als Zentralatom wirkt. Folgende Beispiele mögen dies erläutern:



Zu den Doppelsalzen gehören aber besonders auch die polymeren Metallhalogenide. Bekanntlich sind Aluminiumchlorid, Eisenchlorid und noch zahlreiche sonstige Halogenide im dampfförmigen Zustand bei nicht zu geringer Dichte und hoher Temperatur in der Hauptsache bimolekular, entsprechend den Formeln Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6 usw. In diesen polymolekularen Systemen haben wir nicht etwa, entsprechend den älteren Ansichten, Metallbindungen anzunehmen, vielmehr liegen hier Molekülverbindungen spezieller Art vor, bei denen die Komponenten chemisch identisch sind.

Für solche polymeren Metallhalogenide kommen nach der Koordinationslehre Formeln folgender Art in Betracht:



zwischen denen bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse noch keine sichere Entscheidung getroffen werden kann.

Jedenfalls aber sehen wir, daß die Moleküle so zu einem polymolekularen System zusammentreten, daß die Halogenatome die Verknüpfung der Moleküle besorgen. Es bilden sich so Metallatome als Zentralpunkte aus, um die Halogenatome gruppiert sind.

Weiterhin erkennen wir aus den angeführten Formeln, daß auch Halogenatome mit mehr als einem Metallatom verbunden sein können, so daß es den Anschein hat, daß auch Halogenatome als Zentren (um die Metallatome gruppiert sind) wirken können. Daß diese Ansicht berechtigt ist, geht aus folgenden Tatsachen hervor:

Es existieren zahlreiche Quecksilberhalogeniddoppelsalze des Typus $MeCl, 6HgCl_2$; diesen wird die Formel

$$[Cl(\ldots HgCl_2)_6]-Me$$

zuerteilt, indem angenommen wird, daß das Cl-Atom des Metallhalogenids MeCl koordinativ mit sechs Quecksilberatomen verbunden ist.

Von besonderem Interesse aber für uns sind die Jod-Silber-Verbindungen

$$[JAg_2]NO_3 \quad \text{und} \quad [JAg_3](NO_3)_2,$$

deren theoretische Bedeutung noch durch die Existenz der Verbindungen

$$[PAg_6](NO_3)_3 \quad \text{und} \quad [AsAg_6](NO_3)_3$$

unterstützt wird, in denen als Zentralatome die Metalloide Phosphor und Arsen vorhanden sind.

Indem wir so sehen, daß bei doppelsalzartigen Gebilden sowohl Metallatome wie auch Halogenatome als Zentren wirken können, wird uns der Aufbau eines Kochsalzkristalles ohne weiteres verständlich.

Wir haben in einem Kochsalzkristall nichts anderes vor uns als eine symmetrisch aufgebaute Molekülverbindung der Klasse der Doppelsalze, die sich eng an die polymolekularen Metallhalogenide anschließt. Im Kochsalzkristall ist jedes Na-Atom ein Zentrum für die Anlagerung von Cl-Atomen (nach Art der gewöhnlichen Doppelsalze) und jedes Cl-Atom ein Zentrum für die Bindung von Na-Atomen (nach Art der angeführten J-, P-, As-Verbindungen).[1]

---

[1] Siehe hierzu auch die vor kurzem beschriebenen Alkalichloriddoppelsalze $LiCl, CsCl$ und $LiCl, 2CsCl$; E. Korreng, *Z. anorg. Chem.* **91** (1915), 194.

Die Tatsache, daß nach BRAGG jedes Na-Atom räumlich symmetrisch von sechs Cl-Atomen, jedes Cl-Atom räumlich symmetrisch von sechs Na-Atomen umgeben ist, steht vollständig im Einklang mit den räumlichen Vorstellungen der Koordinationslehre. Im Kochsalzkristall haben sowohl die Na- wie die Cl-Atome die Koordinationszahl 6.

Gemäß diesen Überlegungen sind im Kochsalzkristall die Na- und Cl-Atome außer durch Hauptvalenzen noch durch Nebenvalenzen miteinander verknüpft, und zwar derart, daß von jedem Atom insgesamt sechs Valenzen ausgehen, von denen — entsprechend der Wertigkeit des Natriums und Chlors — je eine eine Hauptvalenz ist.

Es könnte zunächst scheinen, daß diese Art der Valenzverteilung eine gewisse Unsymmetrie des Kristallaufbaues hervorruft. Das ist aber nicht der Fall. WERNER[1] und DUBSKY[2] haben vor kurzem an einigen schönen Beispielen gezeigt, daß bei symmetrisch gebauten Molekülverbindungen der Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzen verschwindet, indem offenbar ein Affinitätsausgleich zwischen den einzelnen Valenzen stattfindet.

So sind nach WERNER in den Kobaltiaken

$$\left[en_2Co\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix}Co\,en_2\right]X_4$$

die beiden Kobaltatome in Wirklichkeit vollständig gleich gekettet, so daß diese Verbindungen besser

$$\left[en_2Co\begin{matrix}\cdot NO_2\cdot\\\cdot NH_2\cdot\end{matrix}Co\,en_2\right]X_4$$

geschrieben werden; ferner sind nach DUBSKY die Doppelsalze

$$\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\!\!>\!Cd\!<\!\begin{matrix}ClMe\\ClMe\end{matrix}$$

identisch mit den Verbindungen

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!\!>\!Cd\!<\!\begin{matrix}BrMe\\BrMe\end{matrix},$$

eine Tatsache, die man folgendermaßen zum Ausdruck bringen kann:

$$\left[\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\cdot Cd\cdot\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]Me_2.$$

Ein solcher Affinitätsausgleich zwischen Haupt- und Nebenvalenzen ist nach alledem auch beim Kochsalzkristall anzunehmen. Die „Doppelsalztheorie" vermag also die volle Symmetrie des Aufbaus der Kochsalzkristalle vollständig zu erklären.

---

[1] *Ber.* **46** (1913), 3674.

[2] *Journ. prakt. Chem.* [2] **90** (1914), 61.

Ich glaube, daß es prinzipiell immer möglich ist, auf Grund derartiger koordinationstheoretischer Betrachtungen den Kristallaufbau von Verbindungen chemisch verständlich zu machen und zu zeigen, daß sich die betreffenden Kristalle ganz bestimmten Klassen von Molekülverbindungen anschließen bzw. unterordnen. Indem man so die gewöhnlichen Molekülverbindungen als Vorstufen der Kristallbildung betrachtet, gewinnt die Chemie der Verbindungen höherer Ordnung eine noch größere Bedeutung als man bisher vermutet hat.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß der Aufbau der Zinksulfidkristalle vom chemischen Standpunkt aus ebenfalls leicht verständlich ist. Nach Bragg sind in den Zinksulfidkristallen die Zinkatome räumlich symmetrisch von vier Schwefelatomen und die Schwefelatome räumlich symmetrisch von vier Zinkatomen umgeben. Die Zinksulfidkristalle schließen sich demgemäß eng an die Doppelsulfide an.

In einer weiteren Abhandlung möchte ich auf Grund einer Reihe von Experimenten noch zeigen, daß sich die von mir vertretene Auffassung zur Aufklärung mancher Erscheinungen auf dem Grenzgebiete zwischen chemischer Isomerie und Polymorphie eignet.

---

[1] Die hier entwickelte Theorie läßt voraussehen, daß enge Beziehungen zwischen den optisch aktiven Molekülverbindungen und den optisch aktiven Kristallen existieren müssen.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juni 1915.

Über die Bildung isomorpher Mischkristalle zwischen CoO und MnO und zwischen CoO und NiO.

Von J. Arvid Hedvall.

Mit 1 Figur im Text.

I. CoO + MnO.

Das MnO kristallisiert nach Sainte-Claire Deville[1] regulär in Oktaedern und Würfeloktaedern. Dieselben Ausbildungsformen habe ich beobachtet beim Glühen von Manganoxydul, Mangankarbonat oder -oxalat in einer KCl-Schmelze bei Luftabschluß. Die Farbe der Kristalle schwankt zwischen hellgrün und graugrün. Sie sind in den Mikroskoppulverpräparaten sehr gut durchsichtig, zumeist aber nicht allzu wohl ausgebildet. Sie waren wenn die Erhitzung so weit getrieben wurde, daß das KCl sich größtenteils verflüchtigt hatte, und also keine die Masse vollständig deckende und gegen Oxydation schützende KCl-Schicht vorhanden war, mit einer großen Menge bräunlichroter Kristalle vermischt. Diese bestehen aller Wahrscheinlichkeit nach aus Mn_3O_4, das in der Literatur als rötliche, quadratische Kristalle beschrieben wird.[2] Wurden aber von Anfang an genügende Mengen von KCl zugesetzt, und wurde die Abkühlung in einer CO_2-Atmosphäre vorgenommen, so bestand das Glühprodukt nur aus hellgrünen MnO-Kristallen.

Genau nach den in den übrigen Systemen[3] angewandten Untersuchungsmethoden war es mir möglich festzustellen, daß aus den auf ca. 1100° C erhitzten Oxydgemischen von CoO + MnO unter Zusatz von viel KCl als Glühprodukt Mischkristalle von CoO und MnO entstehen. Mit steigendem CoO-Gehalt ändert sich die Farbe der Mischkristalle von der blaß- bis gelblich grünen MnO-Farbe durch ausgesprochenes Gelbgrün, Bräunlichgrün und Grünbraun sukzessiv in reines CoO-Rot. Der Übergang ist niemals scharf, und genau wie bei den Systemen CoO + MgO und CoO + NiO muß das sichergestellte Mischkristallgebiet bei der in Frage kommenden Temperatur (ca. 1100° C) zwischen zwei Grenzschmelzen angesetzt werden, und zwar zwischen B3 und 3B[4], also in Prozent CoO etwa zwischen 26 und 76.

---

[1] *Compt. rend.* **53** (1861), 199. — [2] Gmelin-Kraut, **3**: **2**, 242; vgl. auch Debray, J. B. **1861**, 8. — [3] Vgl. *Z. anorg. Chem.* **86** (1914), 201; 296 und **92** (1915), 369. — [4] Vgl. *Z. anorg. Chem.* **86**, 208.

Aus mehreren Gründen kann indessen auch im vorliegenden System auf eine lückenlose Mischbarkeit geschlossen werden; einwandfrei nachgewiesen ist sie jedoch nur zwischen den erwähnten Konzentrationen.

II. CoO + NiO.

Das NiO ist das einzige von den Oxyden des Nickels, das bei höheren Temperaturen beständig ist. Nach Moissan[1] kann reines NiO oberhalb 600° C dargestellt werden. Je nach verschiedenen Methoden zur Herstellung des kristallisierten Oxyds wechseln die Angaben über die Eigenschaften.[2] Sie stimmen jedoch alle darin überein, daß die Farbe grün ist mit einem mehr oder weniger ausgesprochenen Stich ins Graue oder Gelbe, und daß die Kristalle dem regulären System angehören. Die gewöhnlichen Ausbildungsformen sind Oktaeder und Würfel oder Kombinationen zwischen beiden.—Lachaud und Lepierre[3] haben, genau wie bei CoO, aus zwei verschieden kristallisierenden Sulfaten — oktaedrischem und prismatischem — zwei Modifikationen von kristallisiertem NiO dargestellt, eine oktaedrische (spez. Gew. = 6.67) und eine prismatische (hex.? spez. Gew. = 6.70).

Ich habe NiO-Kristalle durch mehrmalige Erhitzung auf etwa 1000° C aus amorphem NiO oder $Ni(OH)_2$ mit großem KCl-Überschuß dargestellt. Das erhaltene Pulver ist gelblich grün. Die Kristalle sind sehr klein, aber bei einer Vergrößerung von 2500 erwiesen sie sich als sehr gut ausgebildete Würfeloktaeder. Bei dieser Vergrößerung erscheinen sie fast farblos. — Das spez. Gewicht beträgt 7.45, welcher Wert bedeutend höher ist als zuvor angegebene (6.40—6.80).

Die große chemische Verwandtschaft der Elemente Co und Ni läßt vielleicht von vornherein vermuten, daß auch die Oxyde große Übereinstimmung in ihren kristallographischen Eigenschaften zeigen werden. Es liegen freilich keine Winkelmessungen oder überhaupt keine eingehenderen kristallographischen Untersuchungen der beiden Kristallarten vor, aber die völlig gleichartigen Ausbildungsformen der betreffenden Oxyde und die schon vorher bekannten Beispiele von Isomorphie zwischen Co- und Ni-Salzen[4] stellen doch in Aussicht, daß sich isomorphe Mischkristalle auch von CoO und NiO darstellen lassen werden.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [5] **21** (1880), 199.

[2] Gmelin-Kraut, **5**: **1**, 40.

[3] *Compt. rend.* **115** (1892), 115.

[4] Arzruni, Physikalische Chemie der Kristalle, 101 ff.

Um diese Frage klarzulegen, wurde ein Gemisch von CoO und NiO mit großem Überschuß an KCl unter mehrmals wiederholter Durchmischung im Gebläseofen auf etwa 1100° C erhitzt. Nach Entfernen des Flußmittels zeigte das aus dem Glühprodukt her-

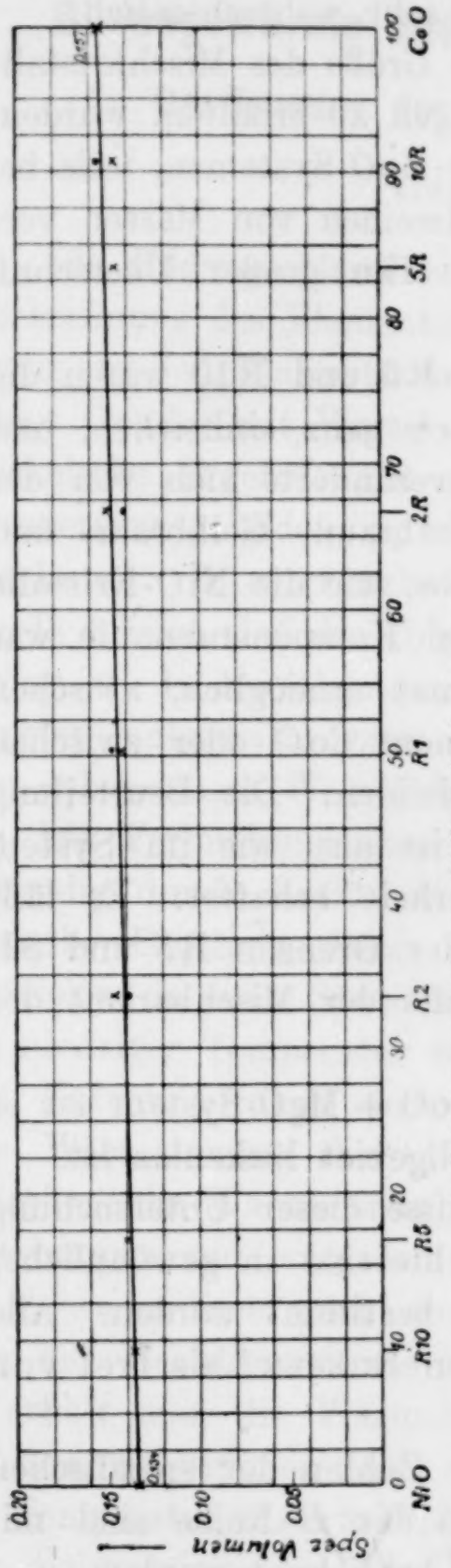


Fig. 1.

	R 5	R 2	R 1	2 R	5 R	10 R	CoO
	—	B 2	B 1	2 B	—	10 B	CoO
% CoO	16.70	33.42	50.10	66.78	83.39	90.59	100.00
Spez. Gewicht.							
R-Reihe (ca. 1300° C).	7.15	6.81	6.97	6.63	6.90	6.84	6.38
B-Reihe (ca. 1100° C).	—	7.07	6.82	7.15	—	6.49	6.37
Spez. Volumen.							
R-Reihe	0.140	0.147	0.143	0.151	0.145	0.146	0.157
B-Reihe	—	0.141	0.147	0.140	—	0.154	0.157

	R 10	NiO
% CoO	9.12	0.00
Spez. Gewicht.		
R-Reihe	7.28	—
B-Reihe	—	7.45
Spez. Volumen.		
R-Reihe	0.137	—
B-Reihe	—	0.134

gestellte Pulverpräparat bei starker Vergrößerung eine große Menge kleiner und ziemlich wohlausgebildeter Kriställchen von völlig gleichem Aussehen. Keine roten CoO-Kristalle waren zu entdecken und auch keine hellgrünen Kristalle von NiO. Vielmehr waren die Körner dunkler gefärbt mit einem ausgesprochenen Stich ins Braune.

Sie kristallisierten genau in denselben Formen wie die Komponenten, also in Oktaedern und Würfeloktaedern, welche zumeist sehr gut ausgebildet waren.

Das Ergebnis dieses Versuches macht also sofort die oben geäußerte Vermutung einer Mischkristallbildung sehr wahrscheinlich.

Um etwas nähere Auskünfte über die Größe des Mischkristallgebiets und sonstige hierhergehörende Fragen zu erhalten, wurden, wie z. B. in den $CoO + MgO$- und $CoO + ZnO$-Systemen, teils bei ca. 1300° C, teils bei ca. 1100° C Schmelzreihen von Massen verschiedener Zusammensetzung untersucht. Ein großer Überschuß an KCl wurde stets zugesetzt.

In der Reihe 10R, 5R, 2R, R1, R2, R5 und R10 waren die Glühprodukte aller Wahrscheinlichkeit nach ganz einheitlich, und der Farbenton im durchfallenden Licht veränderte sich von der gewöhnlichen roten CoO-Farbe durch Rotbraun, Gelbbraun und Bräunlichgrün zu Hellgrün oder fast farblos, wie die NiO-Kristalle selbst. Nach den Seiten der beiden reinen Komponenten hin war es auch mit einem Zeissschen Apochromat unmöglich, zwischen CoO-reichen CoO-NiO-Kristallen und reinem CoO oder zwischen NiO-reichen und reinem NiO zu unterscheiden. Die Beurteilung der Ausdehnung des Mischkristallgebiets ist also wie im System $CoO + MgO$ mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Es läßt sich nichts mit Bestimmtheit außerhalb der Grenzen R5 und 5R oder in Prozent CoO: 16.70—83.40 betreffs der Mischbarkeit der beiden Oxyde aussagen.

Aus denselben Gründen wie beim CoO + MgO-System ist es aber wahrscheinlich, daß das Mischkristallgebiet lückenlos ist.

Die Tabelle S. 383 stellt die Ergebnisse dieser Untersuchung zahlenmäßig dar. Die spezifischen Gewichte sind in gewöhnlicher Weise in Benzol bei Zimmertemperatur bestimmt worden. Alle Glühprodukte waren nach der Methode von Bunsen[1] als frei von Peroxydsauerstoff befunden worden.

Im Kurvendiagramm S. 383 sind die Zahlen der spezifischen Volumina angegeben worden. Die Werte der B-Reihe sind mit Punkten, die der R-Reihe mit Kreuzen bezeichnet worden.

---

[1] Treadwell: Analyt. Chem. **II**, S. 544.

Uppsala, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1915.

Bildungswärme und Polymerisation einiger Oxyde.

Bestimmung der Bindungswärme des Wassers.

Von W. G. Mixter.[1]

Die Bildungswärme eines Oxydes kann entweder direkt durch Verbrennung des Elementes bestimmt werden, oder sie läßt sich ableiten aus den Wärmetönungen bei der Reaktion eines Metalles und seines Oxydes mit Wasser oder Säuren oder Natriumperoxyd. Das thermische Ergebnis gilt gewöhnlich für ein Oxyd, das bei hoher Temperatur gebildet ist, oberhalb welcher ein gegebenes Hydroxyd verglimmt. In einer Arbeit[2] über Chromioxyd und Aluminiumoxyd wurde gezeigt, daß die Polymerisationswärme von Chromioxyd nicht gering ist. In der folgenden Arbeit werden die Ergebnisse bei anderen Oxyden mitgeteilt, sowie die Bestimmungen der Wärmetönungen von gebundenem Wasser bei Schmelzen mit Natriumperoxyd.

Die Verbindungswärme einiger Oxyde mit Wasser findet man entweder durch direkte Behandlung mit Wasser, oder man erhält dasselbe Ergebnis, wenn man das Oxyd und das entsprechende Hydroxyd in einer Säure löst. Wenn das Hydroxyd oder das Oxyd bei niedriger Temperatur wasserfrei wird, läßt sich die Schmelzung mit Natriumperoxyd anwenden, wie später gezeigt werden wird. Die Wärmetönung des gebundenen Wassers ist der Unterschied zwischen den Wärmetönungen beim Schmelzen eines Gemisches von Natriumperoxyd mit dem wasserhaltigen und dem wasserfreien Stoff, wenn dieser nicht polymerisiert ist. Zieht man diesen Wert von der Reaktionswärme zwischen Wasser und Natriumoxyd ab, so erhält man die Wärmetönung bei der Verbindung von Wasser mit dem wasserfreien Stoff. Es ist bekannt, daß einige Oxyde Wasser bei Temperaturen zurückhalten, unterhalb deren sie verglimmen und sich polymerisieren. Die Verbindungswärme dieses Wassers kann nur ungefähr geschätzt werden.

Die Reaktionswärme zwischen Wasser und Natriumperoxyd läßt

---

[1] Aus *Amer. Journ. Sci.* (*Sill.*) ins Deutsche übertragen von J. Koppel, Berlin.

[2] *Amer. Journ. Sci.* (*Sill.*) **39** (1915), 295.

sich aus den Bildungswärmen von Peroxyd, Wasser und Natriumhydroxyd folgendermaßen ableiten

$$(2Na + 2O) + (2H + O) = 2(Na + O + H) + O = 15500 \text{ cal.}$$
$$119800 \qquad 68400 \text{ (THOMSEN)} \qquad 203700 \text{ (THOMSEN)}$$

und 19400 cal.[1] sind erforderlich, um den Sauerstoff abzutrennen. Demnach erhält man $15500 + 19400 = 34900$ als Verbindungswärme von Natriumoxyd mit Wasser. BEKETOFF jedoch fand für $Na_2O + aq = 55500$ und RENGADE 56500. Der Mittelwert $56000 - 19900$ (Lösungswärme von $2NaOH$) $= 36100$ ist die Wärmetönung von $Na_2O + HO$. Man kann unmöglich sagen, welcher von diesen Werten richtiger ist, aber 36100 stimmt am besten mit den beim Gips und Brucit erhaltenen Resultaten überein und ist deswegen auch hier benutzt worden. — Wenn man eine verbrennbare Substanz, wie Schwefel oder Kohlenstoff, mit dem Peroxyd und einem Hydroxyd mischt, und das Gemisch verbrennt, so wird nach folgender Gleichung Natriumoxyd gebildet

$$S + 3Na_2O_2 = Na_2SO_4 + 2Na_2O$$

und das Natriumoxyd vereinigt sich mit dem gebundenen Wasser unter Bildung von Hydroxyd. Wenn das Gemisch Brucit enthält, so ist die Reaktion folgende

$$S + 3Na_2O_2 + MgO \cdot H_2O = Na_2SO_4 + MgO + 2NaOH + Na_2O$$

und die Wärmetönung, die über die durch den Schwefel bedingte hinausgeht, ist

$$(Na_2O + H_2O) - (MgO + H_2O)$$

Das Verfahren des Schmelzens mit Natriumperoxyd bei Hydraten wurde zuerst beim wasserhaltigen Calciumsulfat angewendet, weil THOMSEN die Verbindungswärme des Wassers mit wasserfreiem Calciumsulfat festgestellt hatte. Für die Untersuchung wurde $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ aus einer kalten Lösung von Calciumchlorid durch Schwefelsäure gefällt. Nachdem der Niederschlag einen Tag gestanden hatte,

---

[1] DE FORCRAND fand 1898 (*C. R.* **117**, 514) $2Na + 2O = 119800$ und $Na_2O + O = 19400$; neuerdings (*C. R.* **158** (1914), 991) erhielt er 119700 und 19030 cal. In früheren Arbeiten benutzte ich den Wert 19400 und die Ergebnisse stimmten mit den durch Verbrennung in Sauerstoff oder nach anderen Verfahren erhaltenen überein. Diese Zahl wird benutzt bei der Berechnung der Wärmetönung des beim Schmelzen mit Natriumperoxyd freigemachten Sauerstoffes. Für jeden Kubikzentimeter O bei 0° und 760 mm werden 1.734 cal dem beobachteten Werte der Wärmetönung zugefügt.

wurde er gewaschen und über konzentrierter Schwefelsäure in der Luftleere getrocknet. Er verlor beim Erhitzen 20.9%, während man für $2H_2O$ 20.9% berechnet. Das wasserfreie Sulfat, das bei den Versuchen 1 und 2 zur Verwendung kam, erhielt man durch Erhitzen des wasserhaltigen Salzes auf 160°, bis das Gewicht konstant war, während das bei Versuch 3 benutzte Salz auf 200° erhitzt war. Bei den Versuchen 4 und 6 kam das künstliche $CaSO_4.2H_2O$ zur Anwendung und bei 5 eine gute Probe von Selenit. Es erwies sich unmöglich, in hinreichendem Maße durch Schütteln in der Bombe den Schwefel, das gefällte $CaSO_4.2H_2O$ und Natriumperoxyd zu vermischen. Augenscheinlich nahm das feine Schwefelpulver eine elektrische Ladung an, denn ein Teil davon haftete an der Bombe und verbrannte nicht vollständig beim Schmelzen. In einigen Fällen blieb etwas freier Schwefel zurück, und in allen Fällen, wo die Gemische in der Bombe hergestellt waren, fielen die Ergebnisse zu niedrig aus und es bildete sich viel Silbersulfid. Die Gemische für die Versuche 3 und 5 wurden in einer Reibschale hergestellt. Bei 3 und 6 kam Lampenruß an Stelle von Schwefel zur Anwendung und die Mischung erfolgte durch Schütteln der Bestandteile in der mit einer Glasplatte verschlossenen Bombe. Die Versuchsdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

	1	2	3	4	5	6
$CaSO_4$ (a)	4.026	4.865	5.166			
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (b)				3.085	3.000	5.233 g
S	1.000	1.000		1.000	1.000	
Lampenruß (C)			1.290			1.274
Na_2O_2	13.5	14.	24.	19.	18.	22.
Wasserwert d. Systems .	4122	4056	4112	4138	4125	4166
Temperaturintervall . . .	1.612	1.709	3.745	1.777	1.764	4.076°
Freigemachter Sauerstoff	0	0	0	0	0	0
Wärmetönung	6645	6932	15400	7353	7277	16981 cal
„ von S	—5300	—5300		—5300	—5300	
„ „ C			—13722			13551
„ „ Fe	—40	—40	—40	—40	—40	—40
„ „ a (c)	1305	1592	1638			
„ „ b (d)				2013	1937	3390
„ „ l g a $\frac{c}{a}$ . . .	324	327	317			
„ „ l g b $\frac{d}{b}$ . . .				653	646	648

Der Mittelwert aus 1, 2 und 3 für $CaSO_4$ beträgt 323 cal., woraus sich für ein Grammol 43700 cal. berechnet. Man fand, daß

Calciumoxyd keine Wärmetönung beim Schmelzen mit Natriumperoxyd und Schwefel liefert. Demnach ergibt sich die Wärmetönung von $CaSO_4$ aus der Reaktion dieser Verbindung mit Natriumoxyd, wie die untenstehende Gleichung 1 zeigt. Der Mittelwert von 4, 5 und 6 für $CaSO_4.2H_2O$ beträgt 649 cal. oder für ein Grammol 111600 cal.

Die berechnete Wärmetönung für die Reaktion von 1 g Schwefel mit Natriumperoxyd beträgt 5300 cal., und dieser Wert wird benutzt, weil THOMSENS Zahlen in den später angeführten Gleichungen 1, 2, 3 und 4 angenommen sind. Der benutzte Lampenruß stammte von einer früheren Untersuchung.[1]

(1) $$\underset{332400}{(Ca + S + 4O)} + \underset{100300}{(2Na + O)} = \underset{328600}{(2Na + S + 4O)} + (Ca + O) + 40900 \text{ cal.}$$
$$145000$$

Das experimentelle Ergebnis ist 43700 cal.; schließt man Schwefel und Natriumperoxyd in die Rechnung ein, so erhält man

$$\underset{359400}{S + 3(2Na + 2O)} + \underset{332400}{(Ca + S + 4O)} = \underset{657200}{2(2Na + S + 4O)} + (Ca + O) + (2Na + O) + 210700 \text{ cal.}$$
$$145000 \qquad 100300$$

Die berechnete Reaktionswärme zwischen Schwefel und Natriumperoxyd ist 169800 cal., und wenn man dies zu 43700 zufügt, erhält man 213500 cal. für die beobachtete Wärmetönung. Für das wasserhaltige Sulfat haben wir

$$\underset{359400}{S + 3(2Na + 2O)} + \underset{473900}{(Ca + S + 6O + 4H)} + \underset{100300}{(2Na + O)} =$$
$$\underset{657200}{2(2Na + S + 4O)} + \underset{145000}{(Ca + O)} + \underset{407500}{4(Na + O + H)} + 276100 \text{ cal.}$$

Das experimentelle Ergebnis ist $169800 + 111600 = 281400$ cal.

Die Ergebnisse bei $CaSO_4$ und $CaSO_4.2H_2O$ sind etwas höher als die aus THOMSENS Daten abgeleiteten Werte. Ob dieser Unterschied durch Fehler bedingt ist oder dadurch, daß CaO unter Einwirkung von Natriumoxyd aus dem Sulfat freigemacht wird, oder ob beide Ursachen wirksam sind, läßt sich nicht angeben. Es ist

[1] l. c.

festgestellt worden, daß Calciumoxyd, welches durch Erhitzen von Karbonat hergestellt war, beim Schmelzen keine Wärmetönung liefert. Calciumoxyd, das sich aus dem Sulfat abgeschieden hat, kann möglicherweise einen ganz anderen Molekularzustand besitzen als das hocherhitzte Oxyd.

Der Unterschied zwischen der Wärmetönung von $CaSO_4.2H_2O$ und $CaSO_4$ ist 111600 – 43700 = 67900. Die angenommene Zahl für die Reaktionswärme $H_2O + Na_2O$ ist 36100 (Seite 386); sie beträgt für 2 Mole freies Wasser 72200 cal.; demnach haben wir für die Verbindungswärme von $2H_2O$ mit $CaSO_4$ 72200 – 67400 = 4800 cal. THOMSENS Wert ist 4700 cal.

Die Versuche mit Gips sind mit ihren Einzelheiten angeführt worden, da sie ein gutes Bild geben von dem Schmelzverfahren mit Natriumperoxyd für die Bestimmung der Verbindungswärme des Wassers.

Brucit, $MgO.H_2O$. Das benutzte Mineral war gut kristallisiert. Bei einer Analyse erhielt man die theoretische Menge des Wassers, 0.3% FeO und Spuren von Mn und Ca. Zwei kalorimetrische Prüfungen wurden ausgeführt mit dem Magnesiumoxyd, das beim Erhitzen des Brucits entstand; hierbei fand man einmal 0 cal. und das andere Mal 13 cal. für 1 g; mit reinem Magnesiumoxyd fand man in gleicher Weise 13 cal. Drei Bestimmungen der Wärmetönungen von Brucit in Gemischen von Schwefel und Natriumperoxyd ergaben 476, 438 und 456 cal. Mit Lampenruß an Stelle von Schwefel war der Wert 461 cal. Das Mittel $458 \times 58{,}3 = 26700$ cal. Zieht man diese Zahl von 36100 ab, so erhält man 9400 cal. für die Wärmetönung von $MgO + H_2O$. Aus den Zahlen von RICHARDS für die Lösungswärme von Magnesium in Chlorwasserstoffsäure, THOMSENS Wert für die Lösungswärme des Chlorides und von WARTENBERGS Zahl Mg + O = 143600 berechnet sich 7000 cal. Dieser Wert gilt für gefälltes Magnesiumhydroxyd, das man gewöhnlich als amorph betrachtet.

Ferrihydroxyd. Für Ferrihydroxyd, das im luftleeren Raum getrocknet war, fanden wir die Zusammensetzung $Fe_2O_3 + 1.96H_2O$. Beim Mischen mit Natriumperoxyd erwärmte sich das Gemisch, so daß dies Präparat für die kalorimetrische Untersuchung nicht brauchbar war. Ein anderes Ferrihydroxyd fällte man aus einer siedenden Lösung des Chlorides durch Ammoniak und erwärmte dann das Gemisch mehrere Stunden auf dem Dampfbade. Man wusch den Niederschlag mit heißem Wasser und trocknete ihn an freier Luft. Nach

dem Zerkleinern ließ man ihn neun Tage über festem Kaliumhydroxyd stehen. Dies Präparat, das als A_1 bezeichnet wird, verlor beim Glühen 11.3%, und nachdem es eineinhalb Jahre in einer Flasche mit Gummistopfen gestanden hatte, verlor es 11.6% Wasser. Es ist als A_2 bezeichnet. Die Präparate waren frei von Chlor. Das Muster B war aus KAHLBAUMS Ferrihydroxyd von der ungefähren Zusammensetzung $Fe(OH)_3$ hergestellt durch dreitägiges Erhitzen bei 200° bis 230°. Es enthielt etwas Chlor und verlor beim Glühen 1.9%. Man machte dann einen Versuch, das Ferrihydroxyd bei 100° durch Sieden zu entwässern. Zu diesem Zweck fügte man einen Überschuß von Ammoniak zu einer siedenden Lösung von Ferrichlorid in einem Kolben mit Rückflußkühler und kochte acht Tage lang auf einem Bunsenbrenner. Die Lösung wurde natürlich schwach sauer. Einen Teil des Niederschlages wusch man durch Dekantieren, bis er schleimig wurde und sich nicht mehr absetzte. Dann fügte man Ammoniumnitrat hinzu, um ihn zusammenzuballen, und setzte das Waschen fort. Schließlich sammelte man den Niederschlag auf einem Filter und trocknete ihn bei 100°. Er war frei von Ammoniak, enthielt aber eine Spur Chlor. Beim Glühen verlor er 2.7%. Dies Präparat ist als C bezeichnet.

Die beschriebene Entwässerung mag bedingt sein durch die Berührung mit dem Glas, das eine Temperatur oberhalb derjenigen der siedenden Lösung hatte. Ein Versuch mag diese Ansicht stützen. Ferrihydroxyd wurde wie vorher gefällt und in einem Kolben acht Tage lang durch Dampf erhitzt. Die Lösung wurde sauer wie vorher. Man wusch den Niederschlag, trocknete ihn bei 100°, digerierte ihn mit Ammoniak, um vorhandenes Oxychlorid zu zersetzen, und wusch nochmals. Schließlich trocknete man ihn, zerkleinerte und erhitzte in einer Wägekugel 24 Stunden auf 100°, wobei er 0.1% in den letzten 12 Stunden verlor. Dies Präparat verlor beim Glühen 9.27 und 9.32%.

Präparat D wurde hergestellt aus KAHLBAUMS Ferrihydroxyd, das die Form feiner Körner hatte. Es wurde mit heißem Wasser gewaschen, dann mit Ammoniak ausgelaugt und nochmals mit heißem Wasser gewaschen. Hierauf trocknete man das Material bei 100°, siebte und benutzte nur das feine Pulver. Nach dem Erhitzen auf 100° zur Entfernung hygroskopischer Feuchtigkeit betrug der Verlust beim Glühen 6.2%.

Den Rest des Pulvers — 58 g — erhitzte man vier Tage auf 160°, wobei es am letzten Tage 0.08 g verlor. Dies Prä-

parat nahm beim Glühen um 2.65 und 2.61% ab. Es enthielt kein Chlor.

In einer früheren Arbeit[1] ist gezeigt worden, daß bei der Reaktion von 1 g Ferrioxyd, das vorher auf dunkle Rotglut erhitzt war, mit Natriumoxyd unter Bildung von Natriumferrit eine Wärmetönung von 363 cal. eintritt. Nach Beendigung der Untersuchung an den verschiedenen wasserhaltigen Proben schien es demnach wünschenswert, festzustellen, ob Ferrioxyd, das höher als auf Rotglut erhitzt war, ein anderes Ergebnis liefern würde, als das angeführte.

Zu diesem Zweck stellte man das als E bezeichnete Präparat folgendermaßen her: Ein Teil von D (das aus einem weichen roten Pulver mit 2.6% Wasser bestand) erhitzte man sehr allmählich auf etwa 1000°[2] und hielt es dann zwei Stunden lang bei dieser Temperatur. Es entstand ein Oxyd, das die Form einer dunkelgrauen, brüchigen Masse hatte. Es ließ sich leicht zu einem Pulver zerreiben, und wurde dann durch ein Sieb getrieben, dessen Maschen kleiner als $^1/_{200}$ Zoll waren. Das gepulverte Oxyd zeigte, nachdem es ein zweites Mal in der beschriebenen Weise erhitzt war, keine Änderung im Aussehen und bildete jederzeit eine zusammenhängende Masse. Man fand, daß es sein Gewicht beim letzten Erhitzen nicht änderte und frei von Ferrooxyd war. Das dunkelgraue Pulver wurde rot, wenn man es fein zerrieb. Es war nicht zu grob für die kalorimetrischen Versuche. Das Mittel der Werte für E beträgt 361 cal. Dies deutet nicht auf eine Polymerisation des Eisenoxydes zwischen dunkler Rotglut und 1000°.

Die Ergebnisse an Eisenoxyd, das wechselnde Mengen Wasser enthielt, sind mit ihren Einzelheiten in Tabelle 2 zusammengestellt; man erkennt, daß die Versuchsfehler wahrscheinlich klein sind. Die Werte für D und A^2 sind die besten wegen der Reinheit der benutzten Präparate, und deswegen sollen nur diese Werte besprochen werden. Das Mittel für D ist 425 und für A^2 529. Die 2.6% Wasser werden ohne Zweifel vom Ferrioxyd fester gehalten als die 11.6%. Wenn man annimmt, daß die Verbindungswärme von 1 g Wasser bei A und D dieselbe ist, wird der Fehler nicht groß sein, denn die Menge des Wassers in D ist nur klein. Überdies wird angenommen, daß das Ferrioxyd sich in D und A^2 in demselben Molarzustand

---

[1] *Amer. Journ. Sci.* (*Sill*) **36**, 55.

[2] Silber (Smp. = 960°) schmolz in dem benutzten elektrischen Ofen, Gold (Smp. 1060°) dagegen nicht.

Tabelle 2.

	A[1] Fe_2O_3 88.7, H_2O 11.3		B Fe_2O_3 98.1, H_2O 1.9		C Fe_2O_3 97.3, H_2O 2.7		D Fe_2O_3 97.4, H_2O 2.6		A[2] Fe_2O_3 88.4, H_2O 11.6		E Fe_2O_3 bei etwa 1000°	
	1	2										
Substanz	5.000	5.000	5.043	4.986	5.323	4.972	5.845	6.141 g	5.40	6.236 g	5.200	5.413
Schwefel	1.500	1.500										
Lampenruß (C)			1.076	1.057	1.075	1.242	1.005	1.182	1.061	1.077	1.109	1.283
Natriumperoxyd	21.	20.	18.	19.	18.	23.	23.	22.	25.	25.	22.	26.
Wasserwert des Systems . .	4127	4141	4100	4132	4159	4196	4136	4208	4150	4187	4169	4192
Temperaturintervall	2.506	2.500	3.296	3.216	3.215	3.612	3.078	3.532	3.330	3.348	3.225	3.640°
Wärmetönung, beobachtet. .	10342	10352	13514	13288	13371	15155	12716	14860	13819	14170	13445	15259 cal.
„ für S od. C . . .	—7860	—7860	—11444	—11242	—11435	—13210	—10690	—12573	—11280	—11452	—11567[1]	—13329[1]
„ „ Fe.	—40	—40	—40	—40	—30	—30	—30	—30	—30	—30	—24	—24
„ „ entw. O_2 . . .	+48	+64	n. beob.	+116	+250	+147	+472	+377	+348	+612	0	100
„ „ Substanz . . .	2490	516	2030	2162	2156	2062	2468	2634	2857	3300	1845	1998
„ „ 1 g Substanz .	498	503	403	434	405	415	422	429	529	529	355	367

[1] 1 g einer neuen Menge Lampenruß gab 11437 cal.

befindet. Wenn dann x die Wärmetönung von 1 g Ferrioxyd in den Schmelzen und y die gleiche Größe für 1 g des an Ferrioxyd gebundenen Wassers bedeutet, so haben wir

$$0.974\,x + 0.026\,y = 425$$
$$0.884\,x + 0.116\,y = 529$$

und $x = 398000$ cal. für 1 g Ferrioxyd. Die Schmelzwärme von 18 g Wasser beträgt 1440 cal. und $(36100 - 1440) \div 18 = 1900$ cal. für die Wärmetönung der Reaktion von 1 g festen Wasser beim Schmelzen mit Natriumperoxyd. Nimmt man an, daß in D das feste Wasser ohne Wärmeeffekt gebunden ist, so hat man

$$425 - (0.026 \times 1190\text{ cal.}) \div 0.974 = 385\text{ cal.}$$

für 1 g Ferrioxyd.

Demnach kommt man unter jeder Annahme zu dem Schlusse, daß das Ferrioxyd in D, das nur auf 160° erhitzt war, sich bei hohen Temperaturen polymerisiert. Der Unterschied zwischen 398 und 363 beträgt 35 cal. und für 1 g Mol Ferrioxyd (160 g) beträgt er 5600 cal.

Die Werte für die Bildungswärmen der Oxyde und Hydroxyde des Eisens sind $2Fe + 3O + Aq = 191300$ (Thomsen); $Fe + O + Aq = 68300$ (T); $2Fe(OH)_2 + O + Aq = 54600$ (T), $Fe + O = FeO$ (900°) 64300[1]; $2Fe + 3O = Fe_2O_3$ (geglüht) 192200 und $2FeO$ (900°) $+ O = Fe_2O_3$ (geglüht) $= 63700$.

Die Bildungswärme von Ferrioxyd, welche sich aus der des Ferrooxydes und Thomsens Wert für die Oxydation von Ferrohydroxyd ableitet, beträgt $2 \times 64300 + 54600 = 183200$, ist also 9000 cal. geringer als beim geglühten Ferrioxyd. Die Oxydationswärme vom Ferrohydroxyd ist 9100 cal. geringer als die des Ferrooxydes zu geglühtem Ferrioxyd. Ferrooxyd scheint nicht polymerisiert zu sein; falls es das doch ist, so wird die Bildungswärme von Fe_2O_3 in $Fe_2O_3.3H_2O$ kleiner sein als 183200 cal. Die Bildungswärme des stark erhitzten Ferrioxydes ist 192200 cal.; die des Oxydes in gefälltem Hydroxyd ist 183000 cal. Der Unterschied zwischen diesen Werten — 9000 cal. — ist die Polymerisationswärme, während sich für Ferrihydroxyd, das auf 160° erhitzt war, 5500 cal. ergab. Diese angenäherten Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Ansichten verschiedener Forscher, daß Ferrioxyd unter verschiedenen Bedingungen komplexe Molekel bildet. Aus einer Untersuchung

[1] *Amer. Journ. Sci. (Sill.)* **36**, 55 u. *Z. anorg. Chem.* **83**, 97.

über Ferriacetat folgerte Berthelot[1], daß Eisenoxyd, wenn es einmal von den Säuren getrennt ist, gewisse neue Molekularzustände annimmt, indem es eine Art von polymerer Verdichtung erleidet. Wyrouboff und Verneuil[2] nahmen an, daß sehr komplizierte Molekel von Ferrioxyd vorhanden sein können. Die abnehmende Löslichkeit des Hydroxydes in Säuren, wenn der Wassergehalt sich verringert, ist ohne Zweifel auf die Bildung komplexer Molekel zurückzuführen.

Es muß noch auf die Feststellung einiger anderer Forscher und des Verfassers[3] aufmerksam gemacht werden, daß die Wärmetönung bei der Bindung jedes der drei Sauerstoffatome im Ferrioxyd dieselbe ist und daß die Bildungswärme vom Ferrioxyd bei hohen Temperaturen etwa dreimal so hoch ist als die des Ferrooxydes. Da jedoch ein Teil der entwickelten Wärme durch die Bildung komplexer Molekel vom Ferrioxyd hervorgerufen wird, so ist die Wärmetönung des dritten Sauerstoffatomes beträchtlich geringer als die des ersten Atomes. Demnach stimmt die Vereinigung des Sauerstoffs mit Eisen zu der Regel, daß bei Eintritt eines zweiten, dritten oder vierten Atoms an ein Element die Verbindung weniger Wärme liefert als beim ersten Atom.

Der Ausdruck Ferrihydroxyd ist der Bequemlichkeit wegen bisher benutzt worden, ohne Rücksicht auf die Frage, ob bestimmte Hydrate des Ferrioxydes vorhanden sind. Foote und Bradley[4] haben gezeigt, daß in den wasserhaltigen Oxyden des Eisens, die als Mineralien auftreten, kein einfaches molares Verhältnis zwischen dem Wasser und dem Ferrioxyd vorhanden ist. Überdies hat Prof. Foote bei einer Untersuchung, die später veröffentlicht werden soll, gefunden, daß ein Teil des Wassers im Ferrihydroxyd, das bei gewöhnlicher Temperatur gefällt und gewaschen wurde, sich beim Gefrieren wie kapillares Wasser verhält.

Titandioxyd. Ein durch Ammoniak gefälltes Titanhydroxyd, das bei 100° getrocknet war, enthielt 6.7% Wasser und nach eintägigem Erhitzen auf 160° 5%. Es wurde schließlich drei Tage auf 225° bis 240° erhitzt, wobei es am letzten Tage weniger als 0.1% verlor. Das Präparat gab beim Glühen in zwei Bestimmungen 2.24 und 2.23% ab. Beim Schmelzen mit Natriumperoxyd erhielt man

---

[1] *Ann. chim. phys.* [3] **65** (1862), 177.
[2] *Bull. soc. chim.* (3) **21** (1899), 137.
[3] l. c.
[4] *Amer. Journ. Sci.* (*Sill.*) **36** (1913), 184.

702 und 688, im Mittel 695 cal. für die Wärmetönung von 1 g Substanz mit 0.978 g Titandioxyd und 0.022 g Wasser. Unter der Annahme, daß das Wasser in der Schmelze sich wie freies Wasser verhält, haben wir

$$695 - (0.022 \times 2000) \div 0.978 = 666 \text{ cal.}$$

Die Wärmetönung des geglühten Titandioxydes[1] ergab sich zu 629 cal.; daraus folgt $(666 - 629) \times 80 = 3000$ cal. für die Wärmetönung der Kondensation des Titanoxydes beim Glühen. Wenn man annimmt, daß die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung von Wasser mit Titandioxyd der Wärmetönung von $Na_2O + H_2O$ gleich ist, so ergeben sich 6000 cal. Demnach entwickelt Titandioxyd mit etwa 2.2% Wasser bei 240° 3000 bis 6000 cal. beim Glühen.

Silicium-2-oxyd. Kieselsäure wurde hergestellt durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu einer Lösung von Natriumsilikat und Eindampfen bis zur Trockne auf dem Dampfbade. Nach dem Waschen und Trocknen erhitzte man sie einen Tag auf 360° bis 400°. Das Präparat enthielt 3.8% Wasser. Zwei Bestimmungen der Wärmetönung beim Schmelzen von 1 g mit Natriumperoxyd ergaben 1268 und 1207, im Mittel 1237 cal. Vor einigen Jahren fand ich für geglühte Kieselsäure 1185 und 1182, im Mittel 1183 cal. Diese Werte deuten darauf, daß Silicium-2-oxyd bei hoher Temperatur sich polymerisiert, wobei eine kleine Wärmetönung eintritt.

Zinkoxyd. De Forcrand[2] hat eine sorgfältige Untersuchung von Zinkoxyd ausgeführt, seine Werte für die Bildungswärme der bei steigenden Temperaturen hergestellten Oxyde sind 80290, 82980, 84500 und 84700 cal.

Tabelle 3.

$R + O + H_2O$ [3]	$R + O = RO$ (amorph.)	$RO + H_2O$
Zn 82700	80300 [4]	2400 cal.
Cd 65700	57000 [5, 6]	8700 „
Mn 94800	90800 [7]	4000 „
Fe 68300	64300 [5, 6]	4000 „
Co 63400	50500	12900 „

Zum Schluß sei auf die Unsicherheit in den abgeleiteten Verbindungswärmen des Wassers mit den Oxyden der schweren Metalle aufmerksam gemacht, die in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt sind.

[1] *Amer. Journ. Sci.* (*Sill.*) **27**, 393.
[2] *Ann. chim. phys.* [7] **27** (1902), 26.
[3] Thomsen. — [4] De Forcrand, loc. cit. — [5] *Amer. Journ. Sci.* **36** (1913), 55. — [6] Ibid. **30** (1910), 193. — [7] Le Chatelier, C. R. **112**, 81.

THOMSEN leitete die Bildungswärme für das Hydroxyd eines schweren Metalles aus den Wärmetönungen beim Auflösen des Metalles in verdünnter Säure und aus der Neutralisationswärme des Hydroxydes desselben Metalles durch die Säure ab. Demnach können die Hydrate betrachtet werden, als ob sie sich durch Vereinigung von Wasser mit nicht polymerisierten Molekeln bildeten. Die erhaltenen Werte für $ZnO + H_2O = 2400$, $MnO + H_2O = 4000$, $FeO + H_2O = 4000$ sind vielleicht zu niedrig, da die Bildungswärme der Oxyde möglicherweise eine kleine Wärmetönung einschließen, die auf Polymerisation bei hohen Temperaturen zurückzuführen ist. Der Wert von $Cd + O = 57000$ ist nur als ein Näherungswert zu betrachten und demnach gilt dasselbe auch für $CdO + H_2O = 8700$. Der Wert für $CoO + H_2O = 12900$ ist ohne Zweifel zu groß; in den Zahlen, aus denen er abgeleitet wurde, ist ein Fehler vorhanden.

New Haven, U. S. A., Sheffield Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Mai 1915.

Band 92. ***(Schlussheft von Band 92.)*** *Heft 4.*

Zeitschrift

für

anorganische und allgemeine Chemie

Begründet von GERHARD KRÜSS.

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., PH. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, P. JANNASCH-Heidelberg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, G. LUNGE-Zürich, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Frankfurt a. M.



AUG 28 1915
UNIV. OF MICH.

Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 15. Juli 1915. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—. Das Schlußheft jeden Bandes, dessen Bandzahl durch 3 teilbar ist, enthält ein alphabetisches Autoren- und Sach-Register für diesen und die beiden vorausgegangenen Bände.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt).

Seite

A. Sieverts, Die Löslichkeit des Wasserstoffs in den festen Legierungen des Palladiums mit Gold, Silber und Platin. Mit 13 Figuren im Text. (17. Mai 1915.) 329

W. G. Mixter, Instabiles Chromioxyd; Verbesserung einer früheren Untersuchung über die Wärmetönung beim Schmelzen von Chrom- und Aluminiumoxyd mit Natriumperoxyd. (24. Februar 1915.) 363

J. Arvid Hedvall, Über die Reaktion zwischen Kobaltoxydul und Zinndioxyd bei hohen Temperaturen. (28. Mai 1915.) 369

Paul Pfeiffer, Die Kristalle als Molekülverbindungen. (9. Juni 1915.) . 376

J. Arvid Hedvall, Über die Bildung isomorpher Mischkristalle zwischen CoO und MnO und zwischen CoO und NiO. Mit 1 Figur im Text. (2. Juni 1915.) 381

W. G. Mixter, Bildungswärme und Polymerisation einiger Oxyde. (14. Mai 1915.) 385

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 92.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten.

Wilh. Prandtl, experimentell bearbeitet in Gemeinschaft mit W. von Blochin, Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten. V. (23. Juni 1915.)

Meinhard Hasselblatt, Über den Schmelzpunkt gepreßter Kristalle. (25. Juni 1915.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Manuskriptsendungen. Originalarbeiten sind unter der Adresse:

Professor Dr. Richard Lorenz,

Institut für physikalische Chemie der Universität
Frankfurt a. M., Robert Mayerstrasse 2

einzusenden. Die Arbeiten sind in möglichst gedrängter Kürze abzufassen. Die Manuskriptblätter sind nur auf einer Seite zu beschreiben.

Abbildungen und Figuren. Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

Klischees. Wenn von seiten der Herren Autoren der Zeitschrift f. anorg. Chemie für den Druck ihrer Arbeiten Klischees zur Verfügung gestellt werden, so sind dieselben direkt an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1,

zu senden.

Übersetzungen. Die Übersetzung von Arbeiten, welche in englischer, französischer, italienischer und russischer Sprache einlaufen, wird von der Redaktion besorgt.

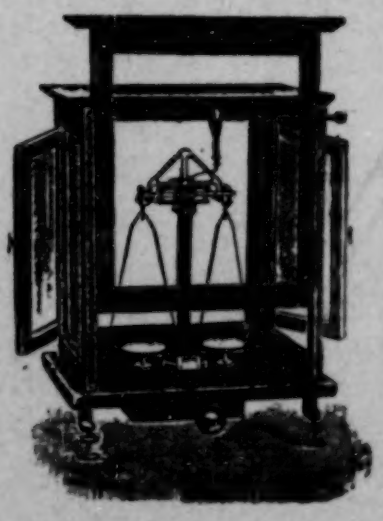
Korrekturen. Die Herren Autoren erhalten von ihren Arbeiten Korrekturabzüge. Es wird ersucht, diese nach Durchsicht umgehend an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1,

zurückzusenden. Die Korrektur von Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern einlaufen, wird, sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist, in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen der Arbeiten nicht zu verzögern.

Drucklegung. Die Drucklegung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes und ebenso erscheinen die Arbeiten in den Heften in dieser Reihenfolge, sofern nicht ein größerer Umfang, die Herstellung der Abbildungen oder Übersetzungen, sowie endlich die nicht umgehend erfolgte Rücksendung der Korrekturen Ausnahmen bedingen.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge umsonst geliefert. Mehr gewünschte Sonderabzüge werden mit 10 Pfg. für den 16 seitigen Druckbogen berechnet (angefangene Bogen werden voll berechnet).



W. Spoerhase

vorm. Staudinger & Co., Gießen.

Deutschlands
ältestes Institut für Präzisionswagenbau.

Analysenwagen,
Probier- und technische Wagen.

Anerkannt erstklassiges Fabrikat.

Höchste Auszeichnungen. **Preisliste gratis.**

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

In diesem Kriegsjahre erschienen:

Elektrochemie wässeriger Lösungen

von **Dr. Fritz Foerster**

o. Professor an der Technischen Hochschule zu Dresden.

2. vermehrte und verbesserte Auflage.

XVIII, 804 Seiten mit 186 Abbildungen im Text. 1915.

M. 30.—, geb. M. 31.50.

Bildet Band I des Handbuchs der angewandten physikalischen Chemie, herausgegeben von Professor Dr. G. Bredig.

In dem Jahrzehnt, das seit Erscheinen der ersten Auflage dieses Buches verflossen ist, hat die theoretische Elektrochemie ihr Lehrgebäude im einzelnen sorgfältig weiter ausgebaut, und auch die Anwendung der Elektrochemie hat mannigfache Erweiterung und Ausgestaltung erfahren. Diese Fortschritte sind in der vorliegenden zweiten Auflage berücksichtigt worden. Auch sind manche Gebiete, die in der ersten Auflage vielleicht zu wenig berücksichtigt worden waren, jetzt eingehender behandelt. Dadurch ist der Umfang des Buches auf beinahe das Doppelte gewachsen, seine Grundlage aber ist unverändert geblieben: es will nach wie vor ein Lehrbuch sein, das vor allem zeigen will, wie die Grundlehren der Elektrochemie bei ihren Anwendungen verwertet und weiter verwertbar sind.

Der Name des Verfassers ist allein eine volle Bürgschaft dafür, daß man es hier mit einer vorzüglichen Darstellung der Elektrochemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen in der Praxis zu tun hat, und die genauere Durchsicht des stattlichen Bandes kann diese Voraussetzung nur bestätigen.

Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung nebst einer Einführung in andere Teile der Mathematik

mit besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse der Studierenden der Naturwissenschaften

von **Dr. H. A. Lorentz**

Professor an der Universität Leiden.

Unter Mitwirkung des Verfassers übersetzt

von **Dr. G. C. Schmidt**

Professor an der Universität Münster i. W.

3. Auflage. VII, 602 Seiten mit 123 Figuren im Text. 1915.

M. 14.—, geb. M. 15.50.

Nach Ansicht des Verfassers existiert kaum ein Lehrbuch, welches den Bedürfnissen der Studierenden des behandelten Gegenstandes gerecht wird. Er hielt es daher für wünschenswert, selbst ein Lehrbuch zusammenzustellen, und daß damit wirklich eine Lücke ausgefüllt wurde, ersieht man daraus, daß das 1900 zum ersten Male erschienene Lehrbuch heute in dritter Auflage vorliegt. Auch in dieser Auflage sind wieder teils von Professor Schmidt, teils vom Verfasser selbst Änderungen und Ergänzungen vorgenommen worden, so daß der Umfang des Buches sich um $2^1/_2$ Bogen vermehrt hat.

Lehrbuch der Elektrochemie

von **Svante Arrhenius**

Professor an der Universität Stockholm

Vom Verfasser durchgesehene und vermehrte Ausgabe.

Aus dem Schwedischen übersetzt

von **Hans Euler**

Dozent an der Universität Stockholm.

3. unveränderter Abdruck. VIII, 305 Seiten mit 57 Abbildungen. 1915.

M. 8.—, geb. M. 9.—.

Das vorliegende Lehrbuch ist aus Vorlesungen über Elektrochemie, welche der Verfasser 1897 an der Stockholmer Hochschule gehalten hat, entstanden. Seine Beliebtheit zeigt sich deutlich daraus, daß der 3. unveränderte Abdruck notwendig wurde.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.